Année 1965

N° d'ordre : 146

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André BAZOUIN

Licencié ès-sciences physiques
Ingénieur E. N. S. C. B.

Première Thèse

ACTION DES TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR LES NITRILES ET LES AMIDES

Deuxième Thèse

LE CHROMOPHORE CO EN SPECTROMETRIE ULTRA-VIOLETTE

Soutenues le Juin 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen . . . . . Président

A. ROUSSET, Professeur . . . . . Examinateurs

H. NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris . Examinateurs

E. FRAINNET, Professeur . . . . . Examinateurs

Année 1965

N° d'ordre : 146

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André BAZOUIN

Licencié ès-sciences physiques
Ingénieur E. N. S. C. B.

Première Thèse

ACTION DES TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR LES NITRILES ET LES AMIDES

Deuxième Thèse

LE CHROMOPHORE CO EN SPECTROMETRIE ULTRA-VIOLETTE

Soutenues le Juin 1965 devant la Commission d'Examen :

MM.	R. CALAS, Doyen	Président
	A. ROUSSET, Professeur	Examinateurs
	H. NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris .	
	E. FRAINNET, Professeur.	

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de CAEN
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD ...	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M. MILLOUX	Calcul infinitésimal
M. CAU	Physique expérimentale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET.....	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY...	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Minéralogie
M. LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)

M. PACAULT ..... Chimie physique

M. SCHOELLER.... Géologie

M. DAVID ..... Biologie végétale

M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique

M. CAMBAR ..... Biologie animale

M. VIGNEAUX ..... Géologie

M. PANOUSE ..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON Oenologie et chimie agricole

M. RISS ..... Mathématiques

M. GUIZONNIER ... Physique

M. HAGET ..... Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL ..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER. Chimie minérale

M. ALLARD ..... Chimie

M. CREAC'H ..... Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE..... Mécanique physique

M. PATY ..... Chimie

M. BORDES ..... Préhistoire

M. SECHET ..... Botanique

M. LAFARGUE .... Physique - C.S.U. de PAU

M. BAGANAS ..... Mathématiques

M. VALENTIN ..... Radioélectricité

M. ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME..... Botanique

M. FRAINNET ..... Chimie organique

M. RUAMPS ..... Physique électronique

M. DESCHAMPS....	Chimie C.S.U. de Pau
M. HOARAU	Chimie physique
M. LALANDE.....	Chimie appliquée
M. MARCHAND.....	Chimie
Mme TISON.....	Calcul des probabilités
M. GOTTIS	Géologue approfondie
M. LEMANGEAU...	Chimie
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. BLONDEL.....	Mathématiques
M. SOURISSEAU ...	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
M. MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle LAFFITTE	Physique M.G.P.
M. ROCH	Physique
M. LOCHET	Physique
M. VALADE	Chimie organique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. CLIN	Géologie
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique M.P.C.

Maître de conférence honoraire M. DE PUYMALY

Maître de conférences

M. BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Mathématiques
M. VINH MAU	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU
M. METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc.
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. HARDY.....	Chimie
M. BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de PAU
Mme VINH MAU	Physique théorique
M. ROUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie organique
M. DUBOST	Physique - C.S.U. de PAU
M. DUPUY.....	Physique - C.S.U. de PAU
M. MENRATH	Physique

Conseiller Administratif M. LLORENS

o

o o

o

A mes parents

A ma femme

A mes filles

A Monsieur Raymond CALAS

Professeur de Chimie Organique

Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Emile FRAINNET

Professeur de Chimie Organique.

A la Faculté des Sciences de Bordeaux

Monsieur le Doyen R. CALAS a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et m'a toujours prodigué des conseils et des marques de confiance. Qu'il me soit permis de lui exprimer, ici, mon sincère attachement ainsi que le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur E. FRAINNET a été pour moi un guide constant et bienveillant, Pendant les quelques années passées à ses côtés, il n'a cessé de me communiquer l'élan nécessaire à la recherche, et ses encouragements ainsi que son aide ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur ROUSSET, Directeur du Centre de Physicochimie Structurale, a accepté de participer à mon jury de thèse. Je l'en remercie très respectueusement, ainsi que pour l'aide qu'il m'a apportée dans la réalisation de la partie de spectroscopie ultra-violette.

Monsieur le Professeur H. NORMANT a accepté de juger mon travail. Qu'il veuille bien croire à ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur N. DUFFAUT m'a toujours témoigné des marques d'amitié ; je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je voudrais également remercier Monsieur le Professeur et Madame J. VALADE, ainsi que Monsieur J. BONASTRE, Maître de conférences, pour les témoignages de sympathie qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Je ne saurais oublier mes camarades, en particulier Mademoiselle F. BERLIN, assistante, et Monsieur A. BERTHAULT, ainsi que tous ceux qui, par leur présence, leur amitié et leur aide ont facilité mon séjour dans ce laboratoire.

Je tiens, enfin, à exprimer toute ma reconnaissance à la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc qui, par son aide matérielle, m'a permis d'effectuer ces travaux de recherche.

INTRODUCTION

Depuis la découverte en 1948 (1) de l'addition d'hydrogénosilanes aux composés éthyléniques sous l'influence de peroxydes organiques ou de radiations U.V., de nombreux travaux sont relatifs à l'addition des hydrogénosilanes aux systèmes éthyléniques et acétyléniques :

$$\equiv Si\text{-}H + \rangle C{=}C\langle \qquad \equiv Si\text{-}\overset{|}{C}\text{-}\overset{|}{C}\text{-}H$$

$$\equiv Si\text{-}H + -C{\equiv}C- \qquad \equiv Si\text{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}\text{-}H$$

En 1957, MM. R. CALAS et N. DUFFAUT (2) montraient que le trichlorosilane et le triphénylsilane pouvaient s'additionner à des cétones aliphatiques par voie radicalaire, par exemple :

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + H\text{-}SiCl_3 \xrightarrow{U.V.} Cl_3Si\text{-}O\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

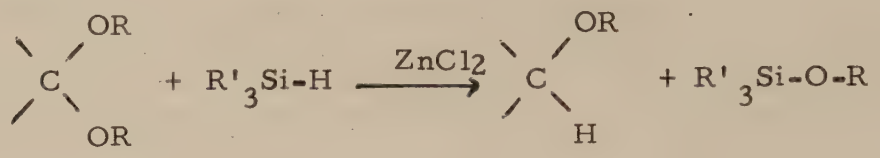
Cette réaction fut ensuite étendue aisément à diverses cétones cyclaniques, mais ne pouvait être appliquée au cas des cétones aromatiques, telles que l'acétophénone ou la benzophénone. Dans le cas de la benzophénone, l'addition de triphénylsilane a pu, cependant, être réalisée (3) en opérant en autoclave et à température suffisamment élevée (270°).

De l'ensemble des travaux réalisés sur les additions des hydrogénosilanes aux liaisons multiples carbone-carbone et au groupe carbonyle, il ressortait nettement que les additions radicalaires étaient beaucoup plus difficilement réalisables avec les trialcoylhydrogénosilanes qu'avec les hydrogénohalogénosilanes ou le triphénylsilane. Les effets électroniques permettent bien d'interpréter les diverses aptitudes à la scission homolytique de la liaison Si-H.

A la suite de l'observation, au laboratoire, que le chlorure de zinc catalysait nettement l'halogénation des hydrogénosilanes par l'éther chlorométhylique (4),

$$\equiv Si\text{-}H + CH_3\text{-}O\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + \equiv Si\text{-}Cl$$

il fut alors trouvé que le chlorure de zinc rendait possible l'action des trialcoylhydrogénosilanes sur les acétals (5) (6) :



Des divers catalyseurs essayés, le chlorure de zinc se révélait le meilleur. Dans cette réaction, la scission hétérolytique de la liaison Si-H dans le sens Si^+H^- semblait s'imposer. Il devenait peut-être alors possible de réaliser d'autres réactions des hydrogénosilanes par mécanisme polaire, et on essaya d'obtenir des réactions d'addition de trialcoylhydrogénosilanes à divers systèmes polaires : $-C\equiv N$, $C=O$ ...

Dans le cas des cétones, il a ainsi été trouvé (7) que des réactions, impossibles ou difficilement réalisables auparavant, devenaient aisées : en particulier, les trialcoylhydrogénosilanes s'additionnent aux cétones aliphatiques, cyclaniques et même aromatiques ; dans le cas de cétones éthyléniques, on réalise sélectivement l'addition de l'hydrogénosilane au groupe carbonyle, la double liaison éthylénique n'intervenant pas, dans ces conditions.

L'objet de notre travail a été d'abord de rechercher si les hydrogénosilanes pouvaient s'additionner au groupe $-C\equiv N$ des nitriles. A notre connaissance, aucune réaction entre hydrogénosilanes et nitriles n'a été mentionnée avant nous.

Divers auteurs ont bien étudié des réactions d'addition d'hydrogénosilanes à l'acrylonitrile (8) (9) (10), mais il s'agit, en fait, d'addition d'hydrogénosilanes sur la liaison éthylénique, la fonction nitrile restant inaltérée.

Nous verrons, en ce qui nous concerne, que les trialcoylhydrogénosilanes réagissent sous l'influence du chlorure de zinc avec la fonction nitrile, la nature de la réaction dépendant de la présence ou de l'absence de liaisons C-H en α du groupe $-C\equiv N$.

Lorsque la molécule renferme un groupe $-CH_2-$ en α du groupe $-C\equiv N$, il y a passage du nitrile à une amine et à une ène-amine N-siliciée ; quand, au contraire, le nitrile ne possède pas de $-CH_2-$ en α du $-C\equiv N$, on isole une imine siliciée, de stabilité thermique remarquable, et cela même en série aliphatique.

Nous avons ensuite recherché si, dans les mêmes conditions les trialcoylhydrogénosilanes pouvaient réagir avec les amides. Ces composés renferment en effet un groupe C=O ; d'après ce que nous avons vu plus haut, on pouvait se demander quel serait leur comportement, suivant qu'il s'agirait d'amides non substitués ou d'amides mono- ou disubstitués à l'azote.

Nous verrons que, selon leur nature, leur comportement est très différent ; les amides primaires disubstitués conduisent à des amines tertiaires, les amides non substitués à des nitriles et les amides monosubstitués à des composés organosiliciés, dont nous avons pu, pour certains, mettre en évidence une structure iminoéther silicié. L'étude de ces derniers composés nous a amené à envisager l'action du triéthylsilane sur des iminoéthers, siliciés ou non, et sur la fonction imine.

Notre étude sera ainsi divisée :

- Première partie
"Matières premières et techniques générales"

- Deuxième partie
"Action de trialcoylhydrogénosilanes sur les nitriles"

  . Chapitre I - Réaction du triéthylsilane sur des nitriles aliphatiques, conduisant à des amines et ène-amines siliciées.

  . Chapitre II - Réaction de trialcoylhydrogénosilanes sur des nitriles, conduisant à des imines siliciées.

- Troisième partie
"Action de trialcoylhydrogénosilanes sur les amides primaires"

  . Chapitre I - Action de trialcoylhydrogénosilanes sur des amides primaires N-disubstitués.
  Passage de la fonction amide à la fonction amine tertiaire.

. Chapitre II - Action de trialcoylhydrogénosilanes sur des amides primaires non substitués.
Passage de la fonction amide à la fonction nitrile.

. Chapitre III - Action du triéthylsilane sur des amides primaires N-monosubstitués.
Passage de la fonction amide à la fonction imino-éther.

. Chapitre V - Action du triéthylsilane sur des imino-éthers et la fonction imine.

- Résumé et conclusions

o
o o
o

- PREMIERE PARTIE -

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES GENERALES

I - HYDROGENOSILANES

Les seuls hydrogénosilanes utilisés au cours de ce travail sont des trialcoylhydrogénosilanes que nous avons préparés à partir du trichlorosilane par voie organomagnésienne.

Le trichlorosilane, matière première de base de nos dérivés organo-siliciés, a été préparé pendant plusieurs années au laboratoire,

A l'heure actuelle, l'industrie livre un produit riche en $H\text{-}SiCl_3$ qu'il suffit de rectifier avec soin, au moyen d'une colonne à hélice d'environ 1 m de haut, pour avoir du trichlorosilane sensiblement pur : $Eb_{760} = 32°$.

A - Triéthylsilane

Le triéthylsilane a été obtenu en faisant réagir le trichlorosilane sur un excès de bromure d'éthylmagnésium, en solution dans l'éther anhydre. Nous avons utilisé quatre moles de dérivés organomagnésien pour une mole de trichlorosilane.

L'hydrolyse du dérivé organomagnésien en excès est réalisée au moyen d'une solution d'acide sulfurique à 10 %. Après extraction à l'éther à plusieurs reprises et lavages de la solution éthérée à l'eau bicarbonatée et à l'eau pure jusqu'à neutralité, la solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium, puis distillée. Le fractionnement permet d'isoler le triéthylsilane, $Eb_{760} = 108°$, avec un rendement de 80 à 82 %.

B - Tripropylsilane

Le tripropylsilane a été préparé de façon analogue, en faisant réagir le trichlorosilane (1 mole) sur le bromure de propylmagnésium (4 moles).

Après les opérations habituelles, on isole le tripropylsilane, $Eb_{760} = 167°$ avec un rendement de 70 %.

II - TECHNIQUE DE DOSAGE DU SILICIUM

Le silicium a été dosé suivant la méthode décrite par BYGDEN (11) qui consiste en une oxydation de la substance par l'acide sulfurique concentré, en présence d'une goutte de mercure agissant comme catalyseur. Le silicium est oxydé en silice que l'on pèse après calcination.

III - CALCUL DES REFRACTIONS MOLECULAIRES

Dans tous les cas, nous avons calculé la réfraction moléculaire de nos composés en utilisant les réfractions de liaisons.

Cette méthode a été mise au point par DENBIGH (12) en ce qui concerne les composés organiques, et par WARRICK (13) pour les composés siliciés.

Réfractions de liaisons de Denbigh

Liaisons	ml/mole	Liaisons	ml/mole
C - H	1,69	C = N	3,76
N - H	1,81	C ≡ N	4,82
O - H	1,73	C - Br	9,37
C - C	1,25	C - I	14,55
C - O	1,51	C = C	4,16
C - F	1,72	C = O	3,38
C - Cl	6,53	C ≡ C	6,40
C - N	1,54	C_{Ar} - C_{Ar}	2,73

Réfractions de liaisons de Warrick

Liaisons	ml/mole	Liaisons	ml/mole
Si - O	1,75	Si - F	1,50
Si - C	2,50	Si - Cl	7,20
Si - C_{Ar}	2,56	Si - Br	10,20
Si - Si	5,65	Si - N	2,00
Si - H	3,20	Si - S	6,25

IV - SPECTRES INFRA-ROUGES ET ULTRA-VIOLETS

Les spectres infra-rouges ont été réalisés au moyen d'un appareil Infracord Perkin-Elmer, muni d'un prisme en chlorure de sodium, dans la région spectrale comprise entre 4000 et 700 cm^{-1}. Les composés liquides ont été généralement étudiés en film entre deux plaques de chlorure de sodium, et les corps solides en solutions à diverses concentrations, dans du tétrachlorure de carbone anhydre.

Les spectres d'absorption ultra-violette ont été effectués en solution dans le cyclohexane sous différentes concentrations, au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 4000 A et d'un "Spectracord" Perkin-Elmer.

o

o o

o

- DEUXIEME PARTIE -

ACTION DE TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR LES NITRILES

- CHAPITRE I -

REACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES NITRILES ALIPHATIQUES CONDUISANT A DES AMINES ET A DES ENE-AMINES N-SILICIEES

I - REACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE CYANOETHANE

CH_3-CH_2-CN

Dans la plupart des réactions que nous avons réalisées entre hydrogénosilanes et nitriles, nous avons chauffé à reflux, en présence de chlorure de zinc anhydre et à l'abri de l'humidité, le mélange de ces deux réactifs.

Dans le cas présent, nous avons maintenu pendant 36 heures au reflux (chauffage par bain d'huile porté à environ 140°) un mélange de 16,5 g (0,3 mole) de cyanoéthane et de 69,6 g (0,6 mole) de triéthylsilane, en présence de 0,021 mole de chlorure de zinc (7 % en mole par rapport au nitrile).

Après décantation du chlorure de zinc, on distille sous pression réduite :

p = 20 mm Hg

1	jusqu'à 78°	m = 31 g	
2	78-79°	m = 18 g	n_D^{20} = 1,4329

p = 2 mm Hg

3	jusqu'à 133°	m = 5 g	
4	133-135°	m = 12 g	
5	résidus	m = 16 g	

Une nouvelle distillation de (2) sous 20 mm Hg permet d'obtenir :

a	jusqu'à 78°	m = 3,5 g	
b	78°	m = 14 g	n_D^{20} = 1,4329
c	résidus	m = 0,5 g	

La fraction (4) redistillée sous 2 mm Hg donne :

a'	jusqu'à 133°	m = 4 g
b'	133°	m = 7 g
c'	résidus	m = 1 g

Nous appellerons (I) la fraction (b) : Eb_{20} = 78°, m = 14 g

et (II) la fraction (b') : Eb_{2} = 133°, m = 7 g

1°) Structure du dérivé (I)

Des essais qualitatifs, puis des analyses, nous ont montré que le composé (1) contenait du silicium et de l'azote. Nous avons établi qu'il s'agit de N-triéthylsilylamino. 1 propane :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NHSi\ (C_2H_5)_3$$

a) Scissions par le gaz chlorhydrique et l'acide picrique en milieu anhydre

Nous avions observé que le dérivé (I) s'hydrolysait facilement et dégageait ainsi une odeur aminée.

Ceci semblait indiquer pour ce composé (1), une structure silylamine. Dans les dérivés où le silicium est directement lié à un atome d'azote, la liaison N-Si est, en effet, particulièrement facile à rompre avec des réactifs tels que l'eau, les alcools ou les acides.

Pour définir la nature du groupe aminé, nous avons donc opéré des scissions de (1) de façon à obtenir directement un dérivé cristallisé de l'amine correspondante.

Nous avons tout d'abord traité une petite quantité de composé (1) (1 g) par une solution de gaz chlorhydrique dans de l'éther anhydre. Un précipité se forme immédiatement, que nous avons identifié au chlorhydrate de l'amino. 1 propane ; F = 158° (CURTIUS et GOEBEL (14) indiquent : F = 157-158°).

Analyse

	C %	H %	N %
Trouvé	37,82	10,42	15,01
Calculé pour $C_3H_{10}NCl$	37,69	10,47	14,66

D'autre part, quand on traite le composé (1) par une solution benzénique anhydre d'acide picrique, le picrate de l'amino. 1 propane précipite : F = 134°.

b) Caractéristiques du dérivé (1)

La réfraction moléculaire et les analyses sont en bon accord avec la structure aminosiliciée :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NHSi\,(C_2H_5)_3 \qquad (1)$$

Caractéristiques

Eb_{20} = 78°

n_D^{20} = 1,4329

d_4^{20} = 0,809

R.M. trouvé 55,56

calculé pour $C_9H_{23}NSi$ 56,28

Analyse	N %	Si %
trouvé	7,38	15,97
calculé pour $C_9H_{23}NSi$	8,09	16,18

Le rendement de la réaction en N-triéthylsilylamino. 1 propane est de 81 %.

c) Recoupement de structure

Afin d'apporter une preuve supplémentaire en faveur de la structure de (1), nous avons montré que ce dérivé est identique au N-

triéthylsilylamino. 1 propane que nous avons préparé par une autre voie.

Nous avons fait réagir, dans de l'éther anhydre, du triéthylchlorosilane sur un excès d'amino. 1 propane (2 fois la quantité nécessaire de façon à éliminer, sous forme de chlorhydrate de l'amino. 1 propane, le gaz chlorhydrique engendré au cours de la réaction). Après plusieurs distillations, nous avons isolé le N-triéthylsilylamino. 1 propane $CH_3-CH_2-CH_2NHSi\ (C_2H_5)_3$, dont les constantes sont pratiquement celles du composé (I) :

$Eb_{15} = 75°$

$n_D^{20} = 1,4329$

$d_4^{20} = 0,807$

R.M. Trouvé 55,70

Calculé pour $C_9H_{23}NSi$..... 56,28

D'autre part, les spectres infra-rouges du composé (1) et du N-triéthylsilylamino. 1 propane de référence sont identiques.

2°) Structure du dérivé (11)

Nous avons établi que la structure du dérivé (11), $Eb_2 = 133°$ est celle d'une ène-amine N-siliciée.

Des essais qualitatifs puis des analyses, ont montré, tout d'abord, la présence d'azote et de silicium dans ce composé. Pour savoir s'il s'agissait d'un dérivé N-triéthylsilicié, et de façon à connaître éventuellement la structure du groupe organique lié au silicium, nous avons effectué la méthanolyse de ce dérivé (11).

a) Méthanolyse

Nous avons chauffé pendant une demi-heure 5 g de composé (11), en présence d'un large excès (20 g) de méthanol, au reflux de ce dernier. A côté du méthanol qui n'a pas réagi, nous isolons, par distillation, deux fractions. La première, m = 3 g, s'est révélée être du triéthylméthoxysilane : $(C_2H_5)_3Si-O-CH_3$.

Eb_{760} = 141°

n_D^{20} = 1,4130

Analyse

Si % trouvé 18,97

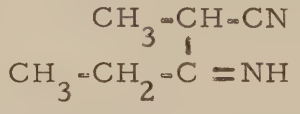
calculé pour $C_7H_{18}OSi$ ... 19,17

Nous obtenons également une fraction (Eb_2 = 110-112°) de 2,5 g, qui cristallise facilement. La cristallisation commence dans le rectificateur au cours de la distillation ; ce dérivé fond à 44-45° et n'est pas silicié. Nous le noterons (111).

b) Structure du dérivé (111)

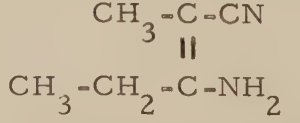
Les analyses et les constantes de ce composé nous ont permis d'établir que nous étions en présence du dérivé obtenu par divers auteurs : H. ADKINS et G.H. WHITMORE (15), BAERTS (16), J. JASPER J. CONN et Al. TAURINS (17), qui avaient étudié la réaction de dimérisation du cyanoéthane.

Initialement, ADKINS et WHITMORE (15) avaient attribué à ce dérivé une structure iminonitrile (111a) :



(111a)

Récemment (17), il a été montré, par spectrographie infrarouge, que la structure de ce composé était celle d'une ène-amine (111b), isomère de (111a).



(111b)

Afin de confirmer la structure du dérivé (111) obtenu après méthanolyse, nous avons préparé l'ène-amine (111b) en utilisant la méthode décrite par ADKINS et WHITMORE (15).

Dans un ballon à trois tubulures, nous avons fait lentement réagir 33 g (0,6 mole) de cyanoéthane sur 7,8 g (0,34 mole) de sodium finement divisé en suspension dans de l'éther anhydre. La réaction évolue, au début, avec un faible dégagement de chaleur. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe au reflux pendant trois heures, puis on filtre ; la phase solide est constituée par du cyanure de sodium et le dérivé sodé du cyano.2 amino.3 pentène.2. Ce mélange est alors mis en suspension dans l'éther et traité par l'eau. La phase éthérée est décantée, séchée, puis distillée. On obtient ainsi 9 g de cyano.2 amino.3 pentène.2 : Eb_2 = 110-111°, F = 44-45°.

Les caractéristiques que nous avons obtenues pour (111) montrent que ce dérivé est identique à l'ène-amine préparée par la méthode ci-dessus.

Caractéristiques

Eb_2 = 110-112°

F = 44-45°

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé	65,60	9,13	24,97
Calculé pour $C_6H_{10}N_2$	65,45	9,09	25,45

Spectrographie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du composé (111) est identique à celui de l'ène-amine de référence (fig. 1).

Ce spectre permet de vérifier que nous sommes bien en présence de la forme ène-amine (111b) et non pas iminonitrile (111a) :

(111a) $CH_3-CH(CH_3)-CN$ / $CH_3-CH_2-C(=NH)$

(111b) $CH_3-C(CH_3)(=CH_2)-CN$ / $CH_3-CH_2-C(=CH_2)-NH_2$

Jasper et Collab. (17) remarquaient, en effet, que les deux bandes d'absorption, situées dans la région des 3 400 cm^{-1} mettent

en évidence la présence d'un groupe $-NH_2$ dans la molécule ; d'autre part, un pic important vers 1 630 cm^{-1} peut, en grande partie, être attribué (17) à la vibration de déformation δ ($-NH_2$).

La bande d'absorption due au groupe $-C\equiv N$, située généralement vers les 2 250 cm^{-1}, est ici décalée, puisqu'elle apparaît aux environs de 2 170-2 180 cm^{-1}. Cela est en faveur de l'existence d'une importante conjugaison, or rien de tel n'est possible dans une structure iminonitrile telle que (IIIa).

Par ailleurs, la bande d'absorption à 1 590-1 600 cm^{-1} est attribuée (17) à la double liaison C=C fortement conjuguée avec le groupe $-C\equiv N$.

Tout cela semble donc bien montrer que le composé se présente sous la forme ène-amine (111b).

Nous ne trouvons pas dans le spectre d'indice en faveur de l'existence, même en faible proportion, de la forme iminonitrile tautomère (111a) ; en particulier, aux environs de 2 250 cm^{-1}, il n'y a pas de pic attribuable à un groupe nitrile, $-C\equiv N$, non conjugué dans la molécule.

c) Structure du dérivé silicié (11) $\quad Eb_2 = 133°$

La méthanolyse nous a amené à envisager pour le composé (11) une structure où le groupe silicié $(C_2H_5)_3Si-$, assez labile, serait directement lié à un atome d'azote de la molécule.

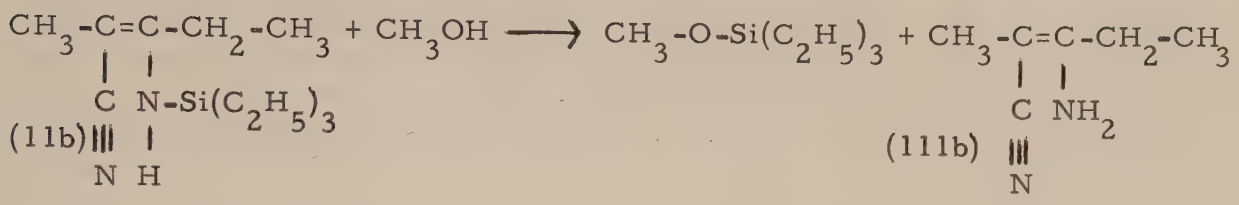
Comme dans le cas du dérivé (111), obtenu après méthanolyse, nous pourrions considérer, également ici, deux structures isomères possibles : imino-nitrile silicié (11a) ou ène-amine siliciée (11b) :

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH\text{-}CN \\ \quad | \\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}C\equiv N - Si(C_2H_5)_3 \end{array} \qquad (11a)$$

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{-}CN \\ \quad \| \\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}NHSi(C_2H_5)_3 \end{array} \qquad (11b)$$

D'après ce que nous avons vu précédemment, il semble plus logique d'attribuer au dérivé silicié (11) la structure ène-amine siliciée (11b). Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par un recou-

pement de structure et par spectrographie infra-rouge. Il est normal que, dans une telle structure, le groupe triéthylsilyle soit très labile ; la méthanolyse s'interprétera à présent aisément. :



Caractéristiques

$Eb_2 = 133°$

$n_D^{20} = 1,4865$

$d_4^{20} = 0,940$

R.M. Trouvé 68,42

Calculé pour $C_{12}H_{24}N_2Si$.. 68,64

Analyse	C %	H %	N %	Si %
Trouvé	64,66	10,58	12,63	12,52
Calculé pour $C_{12}H_{24}N_2Si$..	64,28	10,71	12,50	12,50

Spectrographie infra-rouge

La spectrographie infra-rouge nous a permis d'attribuer au dérivé silicié (11) une structure ène-amine, par comparaison avec ce que l'on observe dans le cas du dérivé non silicié (111).

Dans le spectre infra-rouge, il apparaît, en effet, un pic vers 2 180 cm^{-1} attribuable au groupe nitrile -C≡N fortement conjugué, comme dans le cas de la structure ène-amine non siliciée (111b) obtenue précédemment.

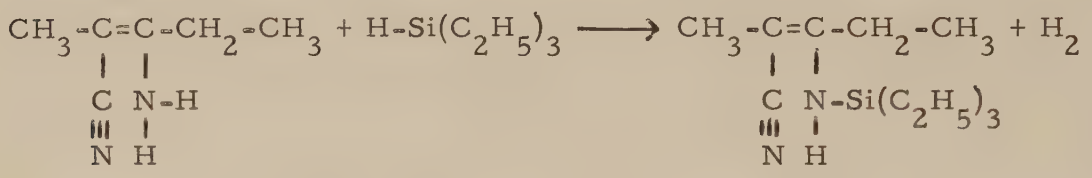
Le groupe C=C, lui-même conjugué, se manifesterait par la présence d'une bande d'absorption situé aux environs de 1 600 cm-1.

D'autre part, vers 3 300 cm^{-1}, apparaît une bande que l'on peut attribuer au vibrateur N-H de la structure ène-amine (11b).

En conclusion, nous pouvons dire que le composé silicié (11) se présente essentiellement, si ce n'est uniquement, sous la forme ène-amine (11b) ; l'absence de bande d'absorption vers 2 250 cm^{-1} nous permet d'affirmer que si la forme tautomètre, iminonitrile (11a), existe, elle ne pourra intervenir qu'à l'état de traces non décelables par ce moyen d'analyse.

d) Passage du composé (111) F = 44-45° au dérivé silicié (11) initial

Nous avons essayé de passer de l'ène-amine précédente au dérivé silicié (11), en remplaçant directement un atome d'hydrogène mobile du groupe amine par le groupement triéthylsilyle : $(C_2H_5)_3Si$- au moyen de la réaction :



Pour cela, nous avons simplement chauffé de l'ène-amine de synthèse avec un excès de triéthylsilane, en présence de chlorure de zinc comme catalyseur.

On porte au reflux pendant 40 heures 0,05 mole d'ène-amine et 0,15 mole de triéthylsilane en présence de 0,003 mole de chlorure de zinc. Au cours de la réaction, nous observons un dégagement d'hydrogène, que nous avons caractérisé à l'aide d'un appareil d'Orsat.

Après décantation du chlorure de zinc, on recueille ensuite par distillation une fraction qui se révèle identique au composé silicié (11) précédent, avec un rendement de 60 %.

Caractéristiques

$Eb_{0,8} = 117°$

$n_D^{20} = 1,4870$

Analyse

Si %	Trouvé	12,39
	Calculé pour $C_{12}H_{24}N_2Si$	12,50

Le spectre infra-rouge est superposable à celui de l'ène-amine siliciée obtenue précédemment par action du triéthylsilane sur le cyanoéthane.

Sans que cette réaction puisse constituer un recoupement de structure, nous voyons que les résultats obtenus sont conformes à ce que l'on attendait.

Nous remarquons, pour terminer, qu'à notre connaissance la réaction précédente constitue le premier exemple de remplacement d'un atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote de la fonction amine d'une ène-amine par un groupe trialcoylsilicié au moyen d'un trialcoylhydrogénosilane.

3°) Résumé

D'après la nature des composés obtenus, nous pourrions donc considérer que la réaction du triéthylsilane sur le cyanoéthane se fait globalement de la façon suivante :

$$3\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CN + 2\ H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2}$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}Si(C_2H_5)_3 + CH_3\text{-}\underset{\underset{N}{\overset{\overset{C}{\|}}{}}}{C}=\underset{\underset{H}{\overset{\overset{N\text{-}Si(C_2H_5)_3}{|}}{}}}{C}\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Toutefois, la quantité d'ène-amine siliciée obtenue (rendement = 31 %) n'est pas suffisante pour expliquer la formation de l'aminosilane (rendement : 81 %). Diverses hypothèses peuvent être alors envisagées, qui ne paraissent pouvoir être discutées dans l'état actuel de ce travail.

II - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE CYANO. 1 PROPANE

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C\equiv N$$

Nous avons chauffé, pendant 80 heures à 140°, un mélange de 0,3 mole de cyano. 1 propane et de 0,7 mole de triéthylsilane en présence de 0,021 mole de chlorure de zinc anhydre. Après décantation de ce dernier, nous avons effectué une première distillation rapide, avec une courte colonne sans spire, pour éviter un chauffage prolongé, à une température assez élevée, des produits de la réaction en présence de chlorure de zinc toujours partiellement solubilisé.

Au cours de la seconde distillation, nous avons isolé les fractions suivantes :

. Sous pression atmosphérique

1	107-108°	m = 56 g

. Sous pression réduite (p = 20 mm Hg)

2	jusqu'à 98°	m = 15 g
3	98°	m = 20 g

. Sous pression réduite (p = 0,8 mm Hg)

4	jusqu'à 134°	m = 6 g
5	134°	m = 15 g
6	résidus	m = 7 g

. Distillation de la fraction (3), Eb_{20} = 98° (p = 20 mm Hg)

a	jusqu'à 98°	m = 1 g
b	98°	m = 14 g
c	résidus	traces

. Distillation de la fraction (5), $Eb_{0,8}$ = 134° (p = 0,8 mm Hg)

a'	jusqu'à 134°	m = 1,5 g
b'	134°	m = 13 g
c'	résidus	m = 0,5 g

Nous retenons (1) la fraction (b) : Eb_{20} = 98°, m = 14 g et (11) la fraction (b') : $Eb_{0,8}$ = 134°, m = 13 g

1°) Silylamine

La fraction (1), Eb_{20} = 98°, s'est révélée, comme dans le cas précédent, être une silylamine. Il s'agit cette fois du N-triéthylsilylamino. 1 butane $CH_3(CH_2)_3NHSi(C_2H_5)_3$.

Nous avons en effet traité le dérivé (1) par du gaz chlorhydrique en solution dans l'éther anhydre, ce qui nous a donné un précipité blanc de chlorhydrate de l'amino. 1 butane (F = 195-196°).

Par action d'une solution benzénique d'acide picrique, nous avons obtenu le picrate de l'amino. 1 butane (F = 150°).

Le N-triéthylsilylamino. 1 butane est obtenu avec un rendement de 74,8 % par rapport au nitrile et présente les caractéristiques suivantes :

Eb_{20} = 98°

n_D^{20} = 1,4360

d_4^{20} = 0,812

R.M. Trouvé 60,19

Calculé pour $C_{10}H_{15}NSi$ 60,91

Analyse	N %	Si %
Trouvé	7,0	15,0
Calculé pour $C_{10}H_{15}NSi$	7,48	14,97

Nous avons également confirmé la structure de cette amine (1), en l'identifiant au N-triéthylsilylamino. 1 butane, que nous avons préparé par action du triéthylchlorosilane sur l'amino. 1 butane pris en excès.

Après distillation, on isole une fraction : Eb_{20} = 98° possédant les caractéristiques suivantes :

Eb_{20} = 98°

n_D^{20} = 1,4360

d_4^{20} = 0,811

R.M. Trouvé 60,29

Calculé pour $C_{10}H_{15}NSi$ 60,91

Analyse

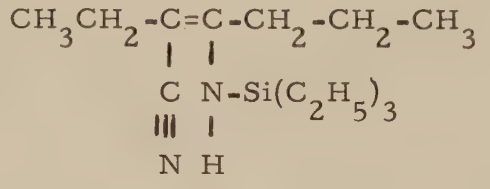
Si % Trouvé 14,87

Calculé pour $C_{10}H_{15}NSi$ 14,97

Nous voyons que ces valeurs sont identiques à celles de la silylamine (1). Les spectres infra-rouges du dérivé (1) et du N-triéthylsilylamino. 1 butane de référence sont superposables.

2°) Ene-amine siliciée

La fraction (11) donne un spectre infra-rouge voisin de celui de l'ène-amine siliciée obtenue précédemment. Il s'agit cette fois du cyano. 3 N (triéthylsilyl) amino. 4 heptène. 3 (Rdt : 51,9 %).



Caractéristiques

$Eb_{0,8}$ = 134°

n_D^{20} = 1,4880

d_4^{20} = 0,910

R.M. Trouvé 79,66

Calculé pour $C_{14}H_{28}N_2Si$ 77,90

Analyse	C %	H %	N %	Si %
Trouvé	66,10	11,27	11,20	11,17
Calculé pour $C_{14}H_{28}N_2Si$ ...	66,66	11,11	11,11	11,11

Masse moléculaire

Déterminée par cryométrie dans le benzène

$\Delta t = 0°17$ $\quad C = \frac{0,5}{50} = 1\ \%$ $\quad K = 49$

M Trouvé ..... 251,3 g

Calculé pour $C_{14}H_{28}N_2Si$. .. 252 g

III - CONCLUSION

L'action du triéthylsilane sur les nitriles aliphatiques, renfermant un groupe CH_2 en α du groupe -C≡N, conduit essentiellement à la formation d'une silylamine et d'un dérivé possèdant une structure ène-amine siliciée. L'équation de la réaction peut s'écrire globalement de la façon suivante :

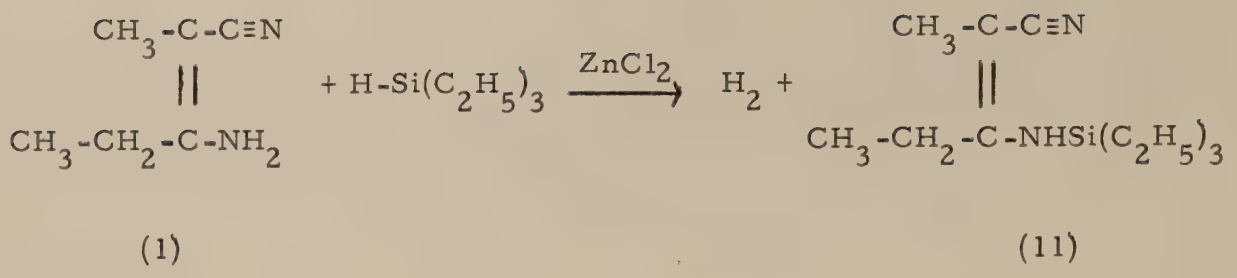
$$3\ R\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N + 2\ H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2}$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NHSi(C_2H_5)_3 + R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{R\text{-}C\text{-}C{\equiv}N}{\|}}{C}\text{-}NHSi(C_2H_5)_3$$

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, il semble pour le moment difficile de donner des précisions sur sa nature exacte ; cependant, il paraît vraisemblable que la formation de l'ène-amine siliciée ne résulte pas d'une action du triéthylsilane sur l'ène-amine obtenue par "dimérisation" du nitrile. En effet, après un chauffage prolongé de cyanoéthane en présence de chlorure de zinc, nous n'avons pas décelé la présence de cyano.2 amino.3 pentène.2 (1) :

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}NH_2}{\|}}{C}\text{-}C{\equiv}N \end{matrix} \qquad (1)$$

Il était important de vérifier la validité de cette hypothèse puisque nous avons vu que le triéthylsilane réagissait sur (1) pour conduire à l'ène-amine siliciée (11) :



(I) (II)

Après avoir envisagé divers mécanismes de réaction pour tenter d'expliquer la formation simultanée, et avec des rendements très différents, de l'amine siliciée et de l'ène-amine siliciée, il nous apparaît préférable de disposer d'éléments d'information plus nombreux avant d'émettre une hypothèse suffisamment étayée.

o

o o

o

- CHAPITRE II -

REACTION DE TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR DES NITRILES CONDUISANT A DES IMINES SILICIEES

Dans le chapitre précédent, les nitriles utilisés renfermaient en α du groupe -C≡N un groupe CH_2 dont les liaisons C-H rendaient possible le passage à une structure ène-amine siliciée.

Nous allons, à présent, étudier le comportement de nitriles qui ne conduisent pas à de tels dérivés ; il s'agit de nitriles ne renfermant pas de groupe CH_2 en α du groupe -C≡N.

Nous verrons successivement le cas de nitriles aromatiques (cyanobenzène, cyano.1 et cyano.2 naphtalène) puis celui du nitrile pivalique (méthyl.2 cyano.2 propane : $(CH_3)_3C$-CN).

En terminant, nous examinerons le cas du cyanocyclohexane dans lequel on trouve un atome d'hydrogène en α du groupe nitrile.

I - CYANOBENZENE

A) Action du triéthylsilane

1°) Essai sous pression atmosphérique

Aucune réaction n'a été observée, après chauffage à reflux durant 40 heures (bain d'huile vers 140-150°), d'un mélange de 0,15 mole de triéthylsilane et de 0,1 mole de cyanobenzène en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre.

2°) Réaction sous pression

a) Obtention d'une silylimine

Nous avons ensuite maintenu, en autoclave à 200° pendant

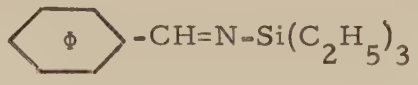
15 heures, 0,3 mole de triéthylsilane et 0,3 mole de cyanobenzène en présence de 0,014 mole de chlorure de zinc.

Après décantation du chlorure de zinc, nous obtenons par distillation sous pression réduite 27 g d'une fraction Eb_{16} = 143°, n_D^{20} = 1,5090.

Une nouvelle distillation de cette fraction sous 17 mm Hg permet d'obtenir :

a	jusqu'à 143°	m = 3 g	
b	143°	m = 23,5 g	n_D^{20} = 1,5100
c	résidus	traces	

Le spectre infra-rouge de la fraction (b), Eb_{17} = 143°, m = 23,5 g, présente une absorption dans la zone 1 600-1 650 cm^{-1} attribuable à une fonction imine. Les caractéristiques que nous avons déterminées sur ce dérivé sont en accord avec la structure phényl N- triéthylsilyliminométhane (Rdt : 54 %).



Caractéristiques

Eb_{17} = 143°

n_4^{20} = 1,5100

d_4^{20} = 0,923

R.M.	Trouvé	70,96
	Calculé pour $C_{13}H_{21}NSi$	70,13

Analyse

Si %	Trouvé	12,70
	Calculé pour $C_{13}H_{21}NSi$	12,78

b) Passage à la semicarbazone du benzaldéhyde

Nous avons traité une petite quantité de cette silylimine par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium pris en excès. Après une demi-heure de chauffage à 100°, nous avons isolé la semi-carbazone du benzaldéhyde qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool, présente un point de fusion constant : F = 223°.
(KAKUTANI et YAMAGUCHI (18) indiquent : F = 222°).

Analyse de la semicarbazone

	C %	H %	N %
Trouvé	59,43	5,65	26,20
Calculé pour $C_8H_9N_3O$	58,89	5,52	25,76

B) Action du tripropylsilane

Contrairement au triéthylsilane, le tripropylsilane, sans doute surtout en raison de son point d'ébullition plus élevé, réagit sous pression atmosphérique avec le cyanobenzène.

Nous avons chauffé à reflux, pendant 24 heures à 180°, un mélange de 0,15 mole de tripropylsilane et 0,1 mole de cyanobenzène en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre.

Nous avons isolé par distillation, sous pression réduite (p = 1,5 mm Hg) les fractions suivantes :

1	32°	m = 8 g	n_D^{20} = 1,4280
2	jusqu'à 135°	m = 2 g	n_D^{20} = 1,4526
3	135-136°	m = 14 g	n_D^{20} = 1,4810
4	résidus	m = 9 g	

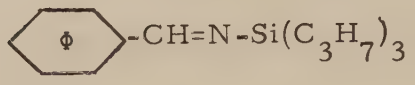
La fraction (1) est constituée essentiellement par du tripropylsilane qui n'a pas réagi (tripropylsilane de référence : n_D^{20} = 1,4275).

La fraction (3), redistillée sous 1 mm Hg permet d'obtenir :

a Jusqu'à 130° m = 0,5 g

b 130° m = 13 g n_D^{20} = 1,4865

La fraction (b) est le phényl N-tripropylsilyliminométhane (Rdt = 54 %) :



Comme dans le cas précédent, son spectre infra-rouge présente une bande d'absorption vers 1 630 cm^{-1}, que l'on peut attribuer à une fonction imine.

Caractéristiques

Eb_1 = 130°

n_D^{20} = 1,4865

d_D^{20} = 0,887

R.M. Trouvé 84,57

Calculé pour $C_{16}H_{27}NSi$ 84,02

Analyse

Si % Trouvé 10,81

Calculé pour $C_{16}H_{27}NSi$ 10,73

Comme dans l'expérience précédente, nous avons réalisé l'hydrolyse de l'imine en aldéhyde, que nous avons caractérisé par sa semi-carbazone.

Semicarbazone du benzaldéhyde : F = 222-223°

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé	58,70	5,67	26,52
Calculé pour $C_8H_9N_3O$ ...	58,89	5,52	25,76

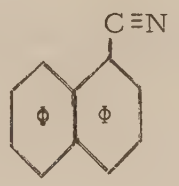
C) Conclusion

La réaction des trialcoylhydrogénosilanes sur le cyanobenzène conduit essentiellement à la formation d'une silylimine :

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}N + H\text{-}SiR_3 \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5\text{-}CH{=}N\text{-}SiR_3$$

Nous n'avons pas pu mettre en évidence, comme dans les réactions précédentes, la présence d'amine siliciée. Son existence était d'ailleurs liée à la formation d'une ène-amine siliciée ; or, avec le cyanobenzène, ce dimère est irréalisable étant donnée la structure même du nitrile qui ne possède pas d'atome d'hydrogène mobile en position α par rapport au groupe -C≡N.

II - CYANO. 1 NAPHTALENE



Nous avons préparé le cyano. 1 naphtalène par action du cyanure cuivreux sur le bromo. 1 naphtalène (19).

Nous avons chauffé pendant 36 heures à 180-190°, 0,1 mole de cyano. 1 naphtalène et 0,15 mole de tripropylsilane en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc.

Par distillation, on a isolé les fractions suivantes :

. Sous pression réduite (p = 25 mm Hg)

1 75° m = 18,3 g n_D^{20} = 1,4280

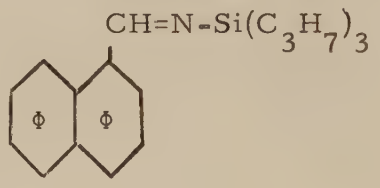
. Sous pression réduite (p = 1,5 mm Hg)

2	jusqu'à 115°	m = 6 g
3	jusqu'à 183°	m = 14 g
4	résidus	m = 1,5 g

La fraction (1) est constituée par du tripropylsilane n'ayant pas réagi. Nous avons redistillé (3) sous 0,6 mm Hg :

a	jusqu'à 170°	m = 10 g	n_D^{20} = 1,6120
b	170°	m = 3,5g	n_D^{20} = 1,5550

La fraction (b) est constituée par le naphtyl. 1. N-tripropyl-silyliminométhane (Rdt : 11,3 %) :



Caractéristiques

$Eb_{0,6}$ = 170°

n_D^{20} = 1,5550

d_4^{20} = 0,982

R.M. Trouvé 101,65

Calculé pour $C_{20}H_{29}NSi$ .. 101,60

Analyse

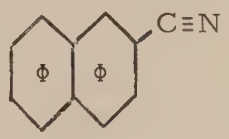
Si % Trouvé 8,83

Calculé pour $C_{20}H_{29}NSi$ ... 9,00

Après hydrolyse d'une petite fraction de (b), nous avons caractérisé l'aldéhyde correspondant, le naphtyl. 1 méthanal, sous forme de sa semicarbazone : F = 222-223° (WEIL et OSTERMEIER (20) indiquent F = 221°).

Analyse de la semicarbazone	C %	H %	N %
Trouvé.....	67,82	5,36	19,75
Calculé pour $C_{12}H_{11}N_3O$..	67,60	5,16	19,72

III - CYANO.2 NAPHTALENE



Le cyano.2 naphtalène a été obtenu par la méthode employée pour préparer l'isomère précédent : après un chauffage de 4 heures à 230-240° d'un mélange de bromo.2 naphtalène (0,2 mole) et de cyanure cuivreux (0,33 mole) on distille le cyano.2 naphtalène formé (Rdt = 93 %) F = 63°.

Ensuite, 0,1 mole de cyano.2 naphtalène et 0,15 mole de tripropylsilane sont chauffés en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc, pendant 36 heures à 180-190°.

Après décantation du chlorure de zinc, nous obtenons par distillation :

. Sous pression réduite (p = 25 mm Hg)

1 de 75 à 80° m = 15 g n_D^{20} = 1,4280

. Sous pression réduite (p = 1,5 mm Hg)

2 jusqu'à 115° m = 8,3 g

3 115-140° m = 1 g

4 140-187° m = 6,3 g

La fraction (1) est constituée essentiellement par du tripropylsilane ; les fractions (2) et (3) contiennent du cyano.2 naphtalène

n'ayant pas réagi qui, d'ailleurs, cristallise (F = 63°).

La fraction (4) est redistillée sous 0,5 mm Hg :

a	jusqu'à 170°	m = 0,6 g	n_D^{20} = 1,5505
b	170-171°	m = 5,3 g	n_D^{20} = 1,5505
c	résidus	m = 0,3 g	

La spectrographie infra-rouge révélant encore la présence d'une bande nitrile dans la fraction (b), celle-ci est redistillée et on obtient finalement 3,2 g d'un composé identifié à l'imine attendue (Rdt : 10,3 %).

Caractéristiques du naphtyl.2. N-tripropylsilyliminométhane

Eb_1 = 175° n_D^{20} = 1,5500 d_4^{20} = 0,965

R.M. Trouvé 102,60

Calculé pour $C_{20}H_{29}NSi$ .. 101,60

Analyse

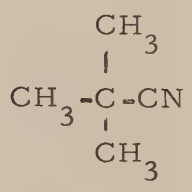
Si % Trouvé..... 9,02

Calculé pour $C_{20}H_{29}NSi$.. 9,00

Nous avons ensuite traité directement cette imine siliciée par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium de façon à obtenir la semicarbazone du naphtyl.2 méthanal. Après 24 heures de reflux, le mélange réactionnel est repris par de l'eau. Le précipité formé est recristallisé dans l'alcool. Nous obtenons ainsi des cristaux dont la température de fusion, F = 265°, est nettement supérieure aux températures de fusion mentionnées par divers auteurs : F = 245° (21) et F = 239° (22).

Analyse de la semicarbazone	C %	H %	N %
Trouvé	67,72	5,31	19,81
Calculé pour $C_{12}H_{11}N_3O$ ..	67,60	5,16	19,72

IV - METHYL.2 CYANO.2 PROPANE (nitrile pivalique)



Après un chauffage, en autoclave, pendant 38 heures à 210° de 0,1 mole de méthyl.2 cyano.2 propane (nitrile pivalique) et de 0,1 mole de triéthylsilane en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre, nous avons obtenu, par distillation sous 26 mm Hg, les fractions suivantes :

1	jusqu'à 90°	m = 7,4 g	n_D^{20} = 1,3932
2	90-97°	m = 10,5 g	n_D^{20} = 1,4339
3	résidus	m = 1,5 g	

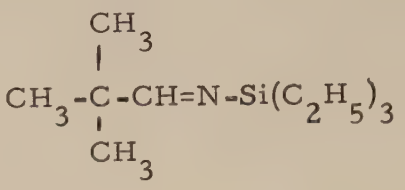
La fraction (1) est constituée, pour la plus grande partie, de triéthylsilane n'ayant pas réagi.

La fraction (2) est redistillée sous 26 mm Hg :

a	jusqu'à 90°	m = 1,2 g	n_D^{20} = 1,4310
b	90-90,5°	m = 7 g	n_D^{20} = 1,4344
c	résidus	m = 1,5 g	

Nous avons constaté, ici, comme dans le cas des nitriles aromatiques, que l'action des hydrogénosilanes s'est limitée à la formation d'une imine N-siliciée, et la fraction (b) est constituée par le tertio-

butyl N-triéthylsilyliminométhane (Rdt : 35,3 %)



Caractéristiques

Eb_{26} = 90-90,5°

n_D^{20} = 1,4344

d_4^{20} = 0,807

R.M. Trouvé 64,27

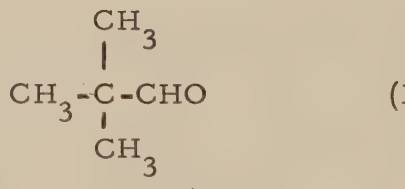
Calculé pour $C_{11}H_{25}NSi$ ... 64,26

Analyse

Si % Trouvé..... 14,23

Calculé pour $C_{11}H_{25}NSi$ ... 14,07

Nous avons traité une petite fraction de ce dérivé silicié par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium en excès. On obtient ainsi la semicarbazone du diméthyl.2.2 propanal :



(F = 191°)

(TISSIER (23) indique : F = 189°)

Analyse	C%	H%	N%
Trouvé	50,24	9,20	29,22
Calculé pour $C_6H_{13}N_3O$ ...	50,35	9,09	29,37

V - CYANOCYCLOHEXANE

A) Action du triéthylsilane

Nous avons fait réagir, pendant 40 heures au reflux (bain d'huile à 140-150°), 0,1 mole de cyanocyclohexane, 0,1 mole de triéthylsilane et 0,007 mole de chlorure de zinc.

Par distillation, on obtient :

. Sous pression atmosphérique

1	107-108°	m = 4 g	n_D^{20} = 1,4125

. Sous pression réduite (p = 25 mm Hg)

2	jusqu'à 85°	m = 4,5g	n_D^{20} = 1,4220
3	jusqu'à 151°	m = 6,3g	n_D^{20} = 1,4494
4	151-152°	m = 5 g	n_D^{20} = 1,4674
5	résidus	m = 1,5g	

La fraction (3) est constituée en majeure partie par du cyanocyclohexane qui n'a pas réagi.

Une seconde distillation de (4) redonne des fractions possèdant le même indice de réfraction. Les analyses et les constantes de ce dérivé ont montré qu'il s'agissait du cyclohexyl N-triéthylsilyliminométhane :

$$C_6H_{11}\text{-}CH{=}N\text{-}Si\,(C_2H_5)_3 \qquad (Rdt : 22\ \%)$$

Caractéristiques

Eb_{25} = 151-152°

n_D^{20} = 1,4674

d_4^{20} = 0,883

R.M.	Trouvé	70,75
	Calculé pour $C_{13}H_{27}NSi$ ..	71,39

Analyse

Si %	Trouvé	12,32
	Calculé pour $C_{13}H_{27}NSi$ ..	12,44

Après avoir traité (4) par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, on a isolé la semicarbazone du cyclohexylméthanal : F = 168° (WALLACH et ISAAC (24) indiquent : F = 167-168°).

Analyse de la semicabazone

	C %	H %	N %
Trouvé	56,88	9,05	25,03
Calculé pour $C_8H_{15}N_3O$ ..	56,80	8,87	24,85

B) Action du tripropylsilane

Nous avons chauffé à reflux, pendant 42 heures, 0,137 mole de cyanocyclohexane et 0,15 mole de tripropylsilane en présence de 0,0096 mole de chlorure de zinc anhydre.

Par distillation, nous avons isolé :

. Sous pression réduite (p = 25 mm Hg)

1	jusqu'à 80°	m = 5,7 g	n_D^{20} = 1,4283

. Sous pression réduite (p = 1 mm Hg)

2	jusqu'à 130°	m = 18,7 g	n_D^{20} = 1,4754
3	résidus	m = 12,1 g	

La fraction (1) est constituée par du tripropylsilane qui n'a pas réagi. La fraction (2) est redistillée sous 1 mm Hg.

a	jusqu'à 120,5°	m = 0,5 g	n_D^{20} = 1,4751

b	120,5°	m = 17,8 g	n_D^{20} = 1,4751
c	résidus	m = 0,2 g	

La fraction (b) est constituée par le cyclohexyl N-tripropylsilyliminométhane (Rdt : 70 %).

Caractéristiques

Eb_1 = 120,5°

n_D^{20} = 1,4751

d_4^{20} = 0,8759

R.M.	Trouvé	85,83
	Calculé pour $C_{16}H_{33}NSi$.	85,28

Analyse

Si %	Trouvé	10,31
	Calculé pour $C_{16}H_{33}NSi$.	10,48

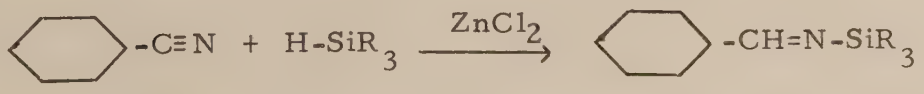
Pour confirmer la structure du dérivé précédent, nous l'avons traité par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et et d'acétate de sodium. Nous avons ainsi obtenu la semicarbazone du cyclohexylméthanal (F = 167°).

Analyse de la semicarbazone

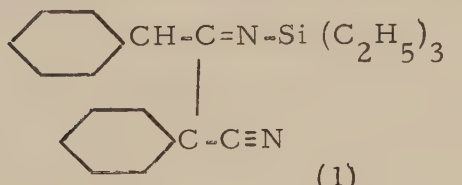
	C %	H %	N %
Trouvé	56,83	8,80	24,96
Calculé pour $C_8H_{15}N_3O$.	56,80	8,87	24,85

C) Résumé et conclusions

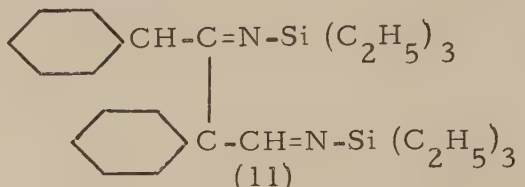
Par action de trialcoylhydrogénosilanes sur le cyanocyclohexane, on obtient une silylimine qui correspond à la réaction d'addition :



Nous remarquons que, dans le cas de la réaction, effectuée avec le triéthylsilane, il est net qu'il ne se forme pas de composé plus lourd que l'imine siliciée. Or, par analogie avec ce que nous avions noté dans le cas des nitriles renfermant un groupe CH_2 en α du groupe -C≡N, on aurait pu s'attendre à la formation de dérivés tels que (I) ou (II) :



(I)



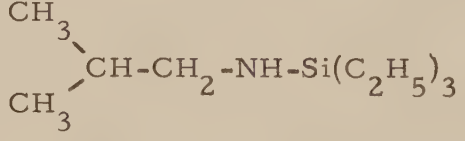
(II)

(I) étant un iminonitrile silicié et (II) le dérivé correspondant à une addition de triéthylsilane sur la fonction nitrile de (I). L'absence, tout au moins en quantité appréciable, de dérivés tels que (I) ou (II) est peut-être due, en grande partie, à l'intervention de facteurs stériques.

Notons, toutefois, que dans le cas des nitriles renfermant un groupe CH_2 en α de -C≡N le dérivé lourd isolé était une ène-amine siliciée et non l'iminonitrile silicié tautomère ; par ailleurs, dans le cas de la réaction réalisée avec le cyanocyclohexane et le tripropylsilane, nous avons observé la présence de quantités non négligeables de résidus.

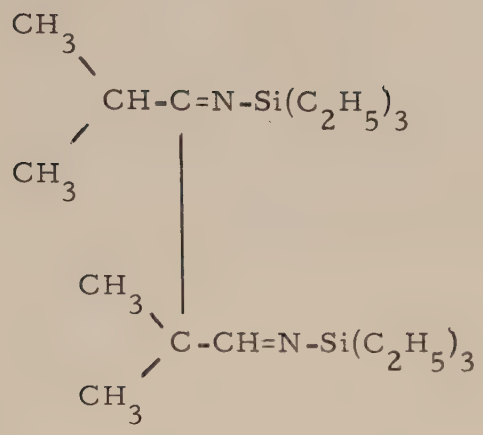
Il se posait donc le problème de savoir si les nitriles, qui renferment une seule liaison C-H en α du groupe -C≡N, sont capables de donner une réaction qui rappelle celle des nitriles qui possèdent un groupe CH_2 en α du -C≡N ou, au contraire, s'ils se comportent vraiment comme les nitriles aromatiques ou le pivalonitrile que nous avons envisagé dans ce chapitre.

Nous n'avons pu aborder cette question, mais des essais préliminaires réalisés au laboratoire (25) avec l'isobutyronitrile et le triéhylsilane ont montré qu'il se formait l'amine siliciée (III) :



(III)

souillée par de faibles quantités de l'imine siliciée correspondante, et que, parallèlement, intervenait la formation d'un composé lourd dont les caractéristiques et dosages semblent pouvoir correspondre à la structure (IV) :



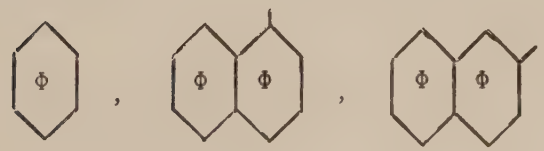
(IV)

En conclusion, les nitriles qui renferment une seule liaison C-H en α du groupe -C≡N pourront avoir un comportement qui les apparente, suivant les cas, aux nitriles étudiés dans le premier chapitre (nitriles présentant un groupe CH_2 en α du -C≡N) ou aux nitriles étudiés dans le second chapitre (nitriles ne renfermant aucune liaison C-H en α du -C≡N).

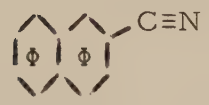
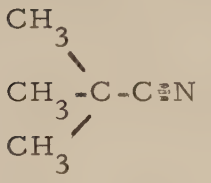
VI- DISCUSSION

Nous venons de voir, dans ce chapitre, que les trialcoylhydrogénosilanes peuvent s'additionner à certains nitriles, en présence de chlorure de zinc, pour conduire à des silylimines :

$$\rho\text{-}C{\equiv}N + HSiR_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \rho\text{-}CH{=}N\text{-}SiR_3$$

avec $\rho =$  , $(CH_3)_3C-$, $C_6H_{11}-$.

Rappelons brièvement dans un tableau les résultats obtenus :

Nitrile	Hydrogénosilane	Conditions			Rendement en imine
	$HSi(C_2H_5)_3$	$\frac{0,1\ M}{0,15\ M}$	140-150°	40 h	0 %
	$HSi(C_2H_5)_3$	"	200° autoclave	15 h	54 %
	$HSi(C_2H_5)_3$	"	180-190°	24 h	54 %
	$HSi(C_3H_7)_3$	"	"	36 h	11,3 %
	$HSi(C_3H_7)_3$	"	"		10,3 %
	$HSi(C_2H_5)_3$	$\frac{0,1\ M}{0,1\ M}$	210° autoclave	"	35,3 %
C_6H_{11}-C≡N	$HSi(C_2H_5)_3$	"	140-150°	40 h	22 %
C_6H_{11}-C≡N	$HSi(C_3H_7)_3$	$\frac{0,137\ M}{0,150\ M}$	180-190°	42 h	70 %

L'interprétation de ces résultats s'avère délicate.

Toutefois, remarquons que le cyanocylohexane réagit plus facilement que le cyanobenzène qui lui-même est plus actif que les cyanophtalènes. La conjugaison du groupe -C≡N avec les noyaux aromatiques semble donc défavoriser nettement ces réactions. Une explication peut en être donnée si on admet une attaque nucléophile de l'atome de carbone du groupe $-C^{\delta(+)}N^{\delta(-)}$ par l'atome d'hydrogène de la liaison $H^{\delta(-)}Si^{\delta(+)}$ de $HSiR_3$.

Il est à noter, cependant, que dans cette hypothèse le cyano.2 naphtalène devrait agir plus facilement que le cyano-1 naphtalène, ce qui n'est pas observé.

Dans le cas du nitrile pivalique, $(CH_3)_3C$-CN, on ne peut pas négliger le facteur stérique très important, qui suffirait à expliquer à lui seul la difficulté, relative, de l'addition.

- TROISIEME PARTIE -

ACTION DE TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR LES AMIDES PRIMAIRES

A notre connaissance, aucune réaction entre hydrogénosilanes et amides n'a été signalée avant nous.

Pour indiquer les résultats obtenus, nous prendrons l'ordre d'exposition suivant : amides primaires disubstitués, non substitués, monosubstitués, le premier cas nous paraissant le plus simple et le dernier le plus complexe.

Le cas des amides monosubsitués nous a d'ailleurs amené à étudier aussi le comportement d'iminoéthers vis-à-vis des trialcoylhydrogénosilanes ; ceci fera l'objet d'un dernier chapitre où nous avons montré également que le triéthylsilane peut s'additionner à la fonction imine.

o

o o

o

- CHAPITRE I -

ACTION DE TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR DES AMIDES PRIMAIRES N-DISUBSTITUES

PASSAGE DE LA FONCTION AMIDE A LA FONCTION AMINE TERTIAIRE

I - N-DIETHYLMETHANECARBONAMIDE $CH_3-CO-N(C_2H_5)_2$

Nous avons mis à réagir, pendant trois jours à 140-150°, 0,2 mole de triéthylsilane avec 0,1 mole de N-diéthylméthanecarbonamide en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc. Nous avons suivi l'évolution de la réaction en étudiant des spectres infra-rouges de divers échantillons prélevés au cours d'une expérience témoin réalisée dans les mêmes conditions de chauffage. Nous avons remarqué une disparition progressive des bandes d'absorption à 2.100 cm^{-1} et à 1.650 cm^{-1} dues aux liaisons Si-H de l'hydrogénosilane et C=O de l'amide.

Il s'est ainsi révélé nécessaire de poursuivre le chauffage pendant près de trois jours. Le contenu du ballon est alors décanté pour éliminer le chlorure de zinc, puis distillé.

. Sous pression atmosphérique :

1	89,5°	m = 8,5 g	n_D^{20} = 1,4002

. Sous pression réduite (p = 25 mm Hg)

2	jusqu'à 119°	m = 1,8 g	n_D^{20} = 1,4360
3	119°	m = 22,8 g	n_D^{20} = 1,4339
4	résidus	m = 1 g	

Une nouvelle distillation de la fraction (1) sous pression atmosphérique donne :

a	jusqu'à 89,5°	m = 0,2 g	n_D^{20} = 1,4002

b	89,5°	m = 8 g	n_D^{20} = 1,4002

En redistillant (3) sous pression réduite (p = 26 mm Hg), on obtient :

a'	jusqu'à 120°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4339
b'	120°	m = 21 g	n_D^{20} = 1,4339
c'	résidus	m = 0,5 g	

Nous appelerons (1) la fraction (b) : Eb = 89,5°, m = 8 g et (11) la fraction (b') : Eb_{26} = 120°, m = 21 g.

1°) Structure du dérivé (1)

Cette fraction possède une odeur ammoniacale désagréable et réagit avec une solution éthérée de gaz chlorhydrique en donnant un abondant précipité blanc qui laisse supposer la présence d'une amine.

Les constantes que nous avons déterminées sur le dérivé (1) sont celles du N-diéthylaminoéthane : $CH_3-CH_2-N(C_2H_5)_2$.

Caractéristiques

Eb = 89,5°

n_D^{20} = 1,4002

n_4^{20} = 0,7318

R.M. Trouvé..... 33,47

Calculé pour $C_6H_{15}N$... 33,72

GLADSTONE (26) indique pour cette amine :

Eb_{758} = 89-89,5°

d_4^{19} = 0,7317

BRUHL (27) donne pour l'indice : n_D^{20} = 1,40032

Le chlorhydrate et le picrate, obtenus en traitant une partie de (1) par une solution éthérée de gaz chlorydrique ou par une solution benzénique anhydre d'acide picrique, ont été analysés et les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs calculées pour ces dérivés du N-diéthylaminoéthane.

Chlorhydrate :

F = 252-253 °C (après recristallisation dans l'alcool).
WAGNER (28) indique : F = 253-254 °C.

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé.....	52,09	11,69	10,03
Calculé pour $C_6H_{16}NCl$...	52,36	11,63	10,18

Picrate :

F = 172 °C.
RAKSHIT (29) donne comme valeur : F = 172-173 °C.

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé	43,74	5,52	16,89
Calculé pour $C_{12}H_{18}N_4O_7$..	43,63	5,45	16,96

Enfin, les spectres infra-rouges de (1) et de N-diéthylaminoéthane de référence sont superposables (fig. 2).

Le rendement de la préparation en N-diéthylaminoéthane, calculé à partir des 8,5 g est sensiblement de 85 % par rapport à la quantité d'amide de départ.

2°) Structure du dérivé (11)

Le spectre infra-rouge de cette fraction est superposable à celui de l'hexaéthyldisilylmonoxane : $(C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$.

Caractéristiques

Eb_{26} = 120°

n_D^{20} = 1,4339

d_4^{20} = 0,846

R.M. Trouvé 75,71

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ .. 76,70

Analyse

Si % Trouvé 22,29

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ .. 22,76

Rendement : 92,6 %

3°) Conclusions

L'équation de la réaction peut s'écrire globalement de la façon suivante :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}N(C_2H_5)_2 + 2\ H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} (C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}N(C_2H_5)_2$$

La discussion du mécanisme de cette réaction sera développée plus loin ; mais nous voyons, dès à présent, que le triéthylsilane a assuré la réduction de la fonction amide primaire disubstitué en fonction amine tertiaire. Nous avons vérifié que l'on pouvait généraliser cette réaction en s'adressant à divers amides primaires N-disubstitués.

II - N-DIETHYLETHANECARBONAMIDE $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}N(C_2H_5)_2$

Nous avons préparé le N-diéthyléthanecarbonamide par action du chlorure de propionyle sur la diéthylamine en solution dans du benzène anhydre (Rdt : 88 %).

Nous avons ensuite traité 0,2 mole de N-diéthyléthanecarbonamide par 0,38 mole de triéthylsilane en présence de 0,014 mole de chlorure de zinc anhydre. Après trois jours de chauffage à 140-150°, on décante, puis on sépare par distillation les fractions suivantes :

. Sous pression atmosphérique :

1	jusqu'à 115°	m = 19 g	n_D^{20} = 1,4070

. Sous pression réduite (p = 19 mm Hg)

2	jusqu'à 114,5°	m = 8 g	n_D^{20} = 1,4310
3	114,5°	m = 41 g	n_D^{20} = 1,4339
4	résidus	m = 2 g	

a) N-diéthylamino. 1 propane $CH_3(CH_2)_2$-$N(C_2H_5)_2$

On s'attendait cette fois à obtenir comme amine tertiaire le N-diéthylamino. 1 propane. Nous avons effectivement constaté que ce dérivé constituait la fraction (1) précédente.

Une nouvelle distillation de (1) redonne un composé de même indice de réfraction, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Caractéristiques

Eb = 112,5°

n_D^{20} = 1,4070

d_4^{20} = 0,742

R.M. Trouvé 38,14

Calculé pour $C_7H_{17}N$ ... 38,35

Chlorhydrate :

(obtenu par action d'une solution éthérée anhydre de gaz chlorhydrique).

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé.....	53,78	12,01	9,00
Calculé pour $C_7H_{18}NCl$..	55,44	11,88	9,24

Le rendement en amine est de 87 % en tenant compte du léger défaut de triéthylsilane (nous avons utilisé un léger défaut de triéthylsilane de façon à ne pas avoir à fractionner, la réaction achevée, amine et triéthylsilane dont les points d'ébullition sont peu éloignés).

b) Hexaéthyldisilylmonoxane

La fraction (3) est constituée essentiellement par l'hexaéthyldisilylmonoxane. La distillation de (3) sous 21 mm Hg donne 39,3 g d'un composé dont les constantes et le spectre infra-rouge permettent de l'identifier à ce siloxane (rendement : 88 %).

Caractéristiques

Eb_{19} = 114,5°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,847

R.M.	Trouvé	75,63
	Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$.	76,70

Analyse

Si %	Trouvé.....	22,50
	Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$.	22,76

III - N-DIETHYLPROPANECARBONAMIDE $CH_3(CH_2)_2CO\text{-}N(C_2H_5)_2$

En faisant réagir le chlorure de butyryle sur un excès de diéthylamine, en solution dans du benzène anhydre, nous avons obtenu le N-diéthylpropanecarbonamide avec un rendement de 69,5 %.

A partir de 0,15 mole de N-diéthylpropanecarbonamide et de 0,3 mole de triéthylsilane en présence de 0,0105 mole de chlorure de zinc anhydre, on isole après les opérations habituelles :

. Sous pression atmosphérique :

1	jusqu'à 143°	m = 13,5 g	n_D^{20} = 1,4138

. Sous pression réduite (p = 21 mm Hg)

2	jusqu'à 115°	m = 5,5 g	n_D^{20} = 1,4125
3	115°	m = 33,5 g	n_D^{20} = 1,4340
4	résidus	m = 3 g	

a) N-diéthylamino.1 butane $CH_3(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$

Une seconde distillation de (1) sous pression atmosphérique n'entraîne aucun fractionnement :

a	jusqu'à 136°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4138
b	136-136,5°	m = 10,5 g	n_D^{20} = 1,4138
c	résidus	m = 0,3 g	

Nous avons établi qu'il s'agit cette fois de N-diéthylamino.1 butane (rendement : 70,2 %).

Caractéristiques

Eb = 136-136,5°

n_D^{20} = 1,4138

d_4^{20} = 0,754

R.M. Trouvé 42,74

Calculé pour $C_8H_{19}N$ 42,98

Chlorhydrate

(obtenu par action d'une solution éthérée anhydre de gaz chlorhydrique).

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé	56,74	12,30	8,16
Calculé pour $C_8H_{20}NCl$ ...	58,00	12,08	8,46

MAGER et MARVEL (30) ont indiqué pour le N-diéthylamino. 1 butane : Eb = 136-137°.

b) Hexaéthyldisilylmonoxane

La fraction (3) redistillée sous 21 mm Hg donne :

a'	jusqu'à 115°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4340
b'	115°	m = 32,3g	n_D^{20} = 1,4340
c'	résidus	m = 0,3 g	

Le spectre infra-rouge et les caractéristiques montrent que le composé obtenu est bien l'hexaéthyldisilylmonoxane (Rendement 91 %)

Eb_{21} = 115°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,847

R.M.	Trouvé	75,67
	Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ..	76,70

Analyse

Si %	Trouvé.....	22,50
	Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ..	22,76

IV - N-DIETHYLBENZENECARBONAMIDE -CO-N$(C_2H_5)_2$

En raison des difficultés de fractionnement des produits finaux de la réaction lorsqu'on utilise du triéthylsilane, nous avons em-

ployé cette fois du tripropylsilane.

Nous avons mis à réagir, pendant 40 heures à 180-185°, 31,6 g (0,2 mole) de tripropylsilane avec 17,6 g (0,1 mole) de N-diéthylbenzènecarbonamide en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre. Par distillation, on isole :

. Sous pression réduite (p = 25 mm Hg)

1	105-106°	m = 15 g	n_D^{20} = 1,4852
2	jusqu'à 168°	m = 31,5g	n_D^{20} = 1,4501

a) Phényl N-diéthylaminométhane

La fraction (1) redistillée sous 25 mm Hg donne :

a	jusqu'à 105°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4950
b	105°	m = 12 g	n_D^{20} = 1,4950
c	résidus	m = 1,5g	

Les fractions (a) et (b) sont constituées par le phényl N-diéthylaminométhane (Rendement : 80 %).

Caractéristiques

Eb_{25} = 105°

n_D^{20} = 1,4950

d_4^{20} = 0,895

R.M. Trouvé..... 53,48

Calculé pour $C_{11}H_{17}N$..... 53,48

Analyse du chlorhydrate

(obtenu par l'action d'une solution éthérée de gaz chlorhydrique sur l'amine).

	C %	H %	N %
Trouvé.....	66	9,37	8,30
Calculé pour $C_{11}H_{18}NCl$...	65,99	9,07	7,05

Analyse du picrate (F = 119°)

(obtenu par l'action d'une solution benzénique d'acide picrique).

	C %	H %	N %
Trouvé	52,19	5,22	14,25
Calculé pour $C_{17}H_{20}N_4O_7$	52,04	5,10	14,28

LADENBURG et STRUVE (31) indiquent pour le phényl-N diéthylaminométhane un point d'ébullition de 209°.

FLURSCHEIM et HOLMES (32) donnent pour le picrate de phényl N-diéthylaminométhane un point de fusion de 120°.

b) Hexapropyldisilylmonoxane

Une seconde distillation de (2) sous 1 mm Hg donne :

a'	jusqu'à 108°	m = 3 g	n_D^{20} = 1,4470
b'	108°	m = 27 g	n_D^{20} = 1,4438
c'	résidus	traces	

Les analyses et les caractéristiques de (b') montrent qu'il s'agit d'hexapropyldisilylmonoxane (Rdt : 82 %).

Eb_1 = 108°

n_D^{20} = 1,4438

d_4^{20} = 0,844

R.M. Trouvé 103,82

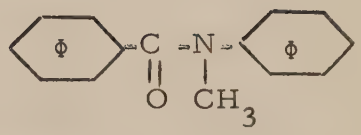
Calculé pour $C_{18}H_{42}Si_2O$ ... 104,48

Analyse

Si % Trouvé 16,72

Calculé pour $C_{18}H_{42}Si_2O$ .. 16,97

V - N-METHYL N-PHENYLBENZENECARBONAMIDE



Le N-méthyl N-phénylbenzènecarbonamide a été obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la N-méthylaniline avec un rendement de 69,5 %.

Le triéthylsilane (0,2 mole) et le N-méthyl N-phénylbenzènecarbonamide (0,1 mole) ont été chauffés pendant trois jours à 155-160° en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc. Après décantation, le contenu du ballon est distillé :

. Sous pression réduite (p = 28 mm Hg)

1	jusqu'à 119°	m = 0,5 g	
2	119-120°	m = 20 g	$n_D^{20} = 1,4360$

. Sous pression réduite (p = 1,5 mm Hg)

3	jusqu'à 135°	m = 4,25 g	$n_D^{20} = 1,5520$
4	135-136°	m = 12 g	$n_D^{20} = 1,6038$
5	résidus	m = 2,5 g	

a) Hexaéthyldisilylmonoxane

La fraction (2) a été redistillée sous 26 mm Hg :

a	jusqu'à 119°	m = 1,3 g	$n_D^{20} = 1,4340$
b	119°	m = 17 g	$n_D^{20} = 1,4340$
c	résidus	m = 1,5 g	$n_D^{20} = 1,4340$

Les caractéristiques, dosages et spectre infra-rouge de (b) montrent que cette fraction est constituée par l'hexaéthyldisilylmonoxane (Rdt : 74,5 %).

Eb_{26} = 119°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,849

R.M. Trouvé 75,45

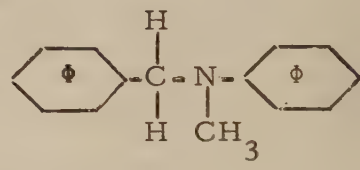
Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ .. 76,70

Analyse

Si % Trouvé 22,56

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ .. 22,76

b) N-méthyl N-benzylaminobenzène



Une nouvelle distillation de (4) sous 1,5 mm Hg donne :

a'	jusqu'à 136°	m = 0,5 g	n_D^{20} = 1,6038
b'	136°	m = 11 g	n_D^{20} = 1,6038
c'	résidus	m = 0,5 g	

Comme dans les expériences précédentes, nous avons formation d'une amine. La fraction (b') est constituée par le N-méthyl N-benzylaminobenzène (Rdt : 61 %).

Caractéristiques

$Eb_{1,5}$ = 136°

n_4^{20} = 1,6038

d_4^{20} = 1,069

R.M.	Trouvé	63,37
	Calculé pour $C_{14}H_{15}N$	63,98

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé.....	85,20	7,65	7,26
Calculé pour $C_{14}H_{15}N$.....	85,28	7,61	7,106

MEISENHEIMER, GREESKE et WILLMERSDORF (33) indiquent pour le N-méthyl N-benzylaminobenzène :

$Eb_{26} = 187\text{-}188°$

COURTOT et DONDELINGER (34) donnent les constantes suivantes :

$n_D^{15} = 1,6071$

$d_4^{15} = 1,0475$

VI - DISCUSSION

Nous voyons donc que, quelle que soit la nature de l'amide primaire N-substitué de départ, l'action d'un trialcoylhydrogénosilane, en présence de chlorure de zinc, conduit finalement à l'amine et au siloxane correspondant.

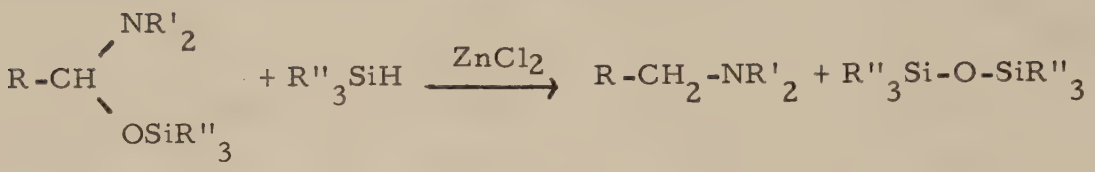
Il nous semble que cette réaction peut s'interpréter en faisant intervenir deux stades :

a) Le trialcoylhydrogénosilane s'additionnerait tout d'abord au groupement carbonyle de la fonction amide :

$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}NR'_2 + R''_3SiH \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NR'_2 \\ \\ \diagdown OSiR''_3\end{matrix}$$

(I) (II) (III)

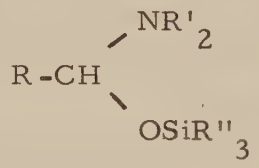
b) Le composé ainsi formé serait ensuite scindé par le trialcoylhydrogénosilane en amine et siloxane :



(III) (II) (IV) (V)

Nous avons essayé d'étudier la validité de cette hypothèse Dans une expérience témoin réalisée avec du N-diéthyl-méthane-carbonamide et du triéthylsilane, nous avons arrêté l'opération à peu près à mi-réaction. A la distillation, nous avons obtenu une fraction qui recolore le réactif de SCHIFF ; la température d'ébullition de cette fraction se situant dans la zone où l'on attendait le dérivé III éventuel, ce résultat semble indiquer la présence d'un tel composé et confirmer notre hypothèse de la réaction a).

Nous remarquons, d'autre part, que la réaction b) est très vraisemblable étant donné le comportement des acétals vis-à-vis des hydrogénosilanes (5) (6). Ici, des deux scissions que l'on puisse envisager, scission de la liaison C-N ou scission de la liaison C-O,



celle de la liaison C-O semble devoir s'imposer : l'oxygène est plus électronégatif que l'azote et il sera plus facilement l'objet d'attaque électrophile de la part du silicium de l'hydrogénosilane antagoniste.

A partir d'un tel dérivé, l'action d'un hydrogénosilane semble donc devoir conduire à l'amine et au siloxane observés.

o

o o

o

- CHAPITRE II -

ACTION DE TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR DES AMIDES PRIMAIRES NON SUBSTITUES.

PASSAGE DE LA FONCTION AMIDE A LA FONCTION NITRILE

Nous avons vu, au chapitre précédent, que les trialcoylhydrogénosilanes réduisaient les amides primaires N-disubstitués en amines tertiaires.

Dans le cas des amides primaires non substitués, nous pouvions nous demander si la réaction essentielle serait comme précédemment la réduction du groupement carbonyle de l'amide qui conduirait, ici, à la formation d'une amine primaire, ou si les atomes d'hydrogène du groupe NH_2 allaient intervenir dans la réaction en modifiant complètement son évolution.

Nous avons constaté que l'action des hydrogénosilanes sur les amides primaires non substitués a été chaque fois accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

L'appareil employé au cours de ces réactions était constitué par un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux relié à une colonne à chlorure de calcium. Le dégagement gazeux à la sortie de cette colonne était recueilli sur une cuve à eau.

Les analyses de gaz ont été effectuées avec un appareil d'Orsat.

I - ETHANECARBONAMIDE $CH_3-CH_2-CO-NH_2$

Nous avons chauffé, pendant 30 heures à 140-150°, 0,2 mole de triéthylsilane et 0,1 mole d'éthanecarbonamide, en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre.

Au cours de la réaction, nous avons observé un dégagement de 4,4 l d'hydrogène.

Après décantation, le contenu du ballon est distillé :

. Sous pression atmosphérique :

1	jusqu'à 97,5°	m = 1 g	
2	97,5°	m = 5 g	$n_D^{20} = 1,3690$

. Sous pression réduite (p = 19 mm Hg)

3	jusqu'à 110°	m = 0,5 g	
4	110°	m = 23 g	$n_D^{20} = 1,4340$
5	résidus	très peu	

Par distillation de (2) sous pression atmosphérique, on obtient :

a	jusqu'à 97,5°	m = 0,7 g	$n_D^{20} = 1,3692$
b	97,5°	m = 4 g	$n_D^{20} = 1,3670$

La fraction (4) est distillée sous 15 mm Hg. On isole :

a'	jusqu'à 107,5°	m = 2 g	$n_D^{20} = 1,4340$
b'	107,5°	m = 21 g	$n_D^{20} = 1,4340$

Nous appelerons (1) la fraction (b) : Eb = 97,5°, m = 4 g et (11) la fraction (b') : $Eb_{15} = 107,5°$, m = 21 g.

1°) Structure du dérivé (1)

Le spectre infra-rouge de cette fraction possède une bande d'absorption aux environs de 2.200 cm^{-1}, que l'on peut attribuer à une fonction nitrile. Le spectre est d'ailleurs identique à celui du cyanoéthane, fig. (3).

Les constantes et les analyses effectuées sur (1) sont effectivement en accord avec celles du cyanoéthane (Rdt : 73 %).

Caractéristiques

Eb = 97,5°

$n_D^{20} = 1,3670$

$d_4^{20} = 0,785$

R.M. Trouvé..... 15,72

Calculé pour C_3H_5N..... 15,77

Analyse		C %	H %	N %
	Trouvé	64,80	9,33	25,46
	Calculé pour C_3H_5N.....	65,45	9,09	25,45

Caractéristiques du cyanoéthane de référence :

$n_D^{20} = 1,3673$

$d_4^{20} = 0,783$

2°) Structure du dérivé (11)

Cette fraction est constituée par de l'hexaéthyldisilylmonoxane (Rdt : 92 %, calculé à partir des 23 g de la fraction (4)) et possède les caractéristiques suivantes :

$Eb_{15} = 107,5$ °

$n_D^{20} = 1,4340$

$d_4^{20} = 0,847$

R.M. Trouvé 75,63

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ... 76,70

Analyse

Si % Trouvé 22,45

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ... 22,76

En résumé, l'équation de la réaction peut s'écrire globalement de la façon suivante :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + 2\ H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2}$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CN + 2H_2 + (C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$$

Nous avons essayé de généraliser ce résultat en étudiant le comportement de plusieurs amides primaires non substitués.

II - PROPANECARBONAMIDE $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH_2$

Après quatre heures de chauffage à 140° d'un mélange de 0,3 mole de triéthylsilane, de 0,15 mole de propanecarbonamide et de 0,010 mole de chlorure de zinc, on n'observe plus de dégagement d'hydrogène (volume recueilli = 4,4 l).

Au cours de la distillation, on obtient les fractions suivantes:

. Sous pression atmosphérique

1	jusqu'à 120°	m = 9 g	$n_D^{20} = 1,3870$

. Sous pression réduite (p = 27 mm Hg)

2	jusqu'à 123°	m = 1 g	$n_D^{20} = 1,4220$
3	123°	m = 35 g	$n_D^{20} = 1,4340$

a) Cyano. 1 propane $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$

En redistillant la fraction (1) sous pression atmosphérique, on obtient :

a	jusqu'à 116°	m = 0,8 g	$n_D^{20} = 1,3880$
b	116°	m = 8 g	$n_D^{20} = 1,3810$
c	résidus	très peu	

La fraction (b) est du cyano. 1 propane (Rdt : 78 %).

Caractéristiques

Eb = 116°

n_D^{20} = 1,3810

d_4^{20} = 0,801

R.M. Trouvé 20,00

Calculé pour C_4H_7N 20,40

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé	69,02	5,15	14,08
Calculé pour C_4H_7N	69,56	4,85	13,59

Le spectre infra-rouge est d'ailleurs identique à celui du cyano. 1 propane de référence qui possède les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} = 1,3815

d_4^{20} = 0,803

b) Hexaéthyldisilylmonoxane $(C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$

Une seconde distillation de (3) sous 27 mm Hg n'amène aucun fractionnement :

a'	jusqu'à 123°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4340
b'	123°	m = 33,5 g	n_D^{20} = 1,4340

Le dérivé Eb_{27} = 123° est de l'hexaéthyldisilylmonoxane (Rdt : 95 %).

Caractéristiques

Eb_{27} = 123°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,847

R.M. Trouvé 75,63

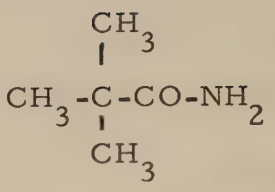
Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$.. 76,70

Analyse

Si % Trouvé 22,49

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ... 22,76

III - DIMETHYL. 1. 1 ETHANECARBONAMIDE



Nous avons mis à réagir 0, 15 mole de diméthyl. 1. 1. éthanecarbonamide, 0,29 mole de triéthylsilane et 0, 01 mole de chlorure de zinc pendant 24 heures à 130-145°. Au cours de la réaction, nous avons recueilli 6,3 l d'hydrogène.

Par distillation, on obtient :

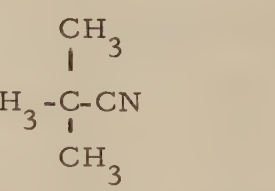
. Sous pression atmosphérique :

1	105°	m = 10, 1 g	n_D^{20} = 1,3780

. Sous pression réduite (p = 20 mm Hg)

2	jusqu'à 119°	m = 2 g	n_D^{20} = 1,4120
2	119°	m = 33 g	n_D^{20} = 1,4340

a) Méthyl. 2 cyano. 2 propane



En redistillant la fraction (1) sous pression atmosphérique, on obtient :

a	jusqu'à 104,5°	m = 0,5 g	n_D^{20} = 1,3780
b	104,5° - 105°	m = 9 g	n_D^{20} = 1,3780
c	résidus	m = 0,2 g	

Le produit Eb = 104,5° - 105° est du méthyl. 2 cyano. 2 propane (nitrile pivalique) (Rdt : 84 %).

Caractéristiques

Eb = 104,5° - 105°

n_D^{20} = 1,3780

d_4^{20} = 0,7657

R.M. Trouvé..... 24,99

Calculé pour C_5H_9N ... 25,03

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé	72,11	10,99	17,09
Calculé pour C_5H_9N ...	72,29	10,84	16,87

D'autre part, le spectre infra-rouge est identique à celui du nitrile pivalique préparé en déshydratant le diméthyl. 1. 1 éthanecarbonamide par l'anhydride phosphorique (Rdt : 64 %).

Caractéristiques

Eb = 105°

n_D^{20} = 1,3780

d_4^{20} = 0,765

R.M. Trouvé 25,01

Calculé pour C_5H_9N 25,03

b) Hexaéthyldisilylmonoxane $(C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$

La fraction (3) est constituée par ce siloxane (Rdt : 92,5 %). Une nouvelle distillation de (3) sous 22 mm Hg donne en effet :

a'	jusqu'à 121°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4340
b'	121°	m = 31 g	n_D^{20} = 1,4340
c'	résidus	m = 0,5 g	

Caractéristiques

Eb_{22} = 121°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,843

R.M. Trouvé 75,85

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ... 76,70

Analyse

Si % Trouvé 22,35

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ... 22,76

IV - DECENE.9 (10) CARBONAMIDE $CH_2 = CH(CH_2)_8CO\text{-}NH_2$

Nous avons préparé le chlorure d'acide de l'acide undécylénique par l'action du pentachlorure de phosphore sur cet acide, comme l'ont indiqué KRAFFT et TRITSCHLER (35).

Puis, par action d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, maintenue à 0°, sur ce chlorure d'acide on obtient le décène.9 (10) carbonamide qui est séché en entraînant l'eau par du benzène dans un appareil de DEAN et STARK (Rdt : 91 %).

Nous avons ensuite fait réagir, pendant huit heures à 135-140°, 0,1 mole de décène.9 (10) carbonamide, 0,2 mole de triéthylsilane et 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre. Nous avons recueilli 4,4 l d'hydrogène et par distillation isolé les fractions suivantes :

. Sous pression réduite (p = 0,8 mm Hg)

1	jusqu'à 75°	m = 2 g	
2	75-94°	m = 24 g	n_D^{20} = 1,4345
3	94°	m = 13 g	n_D^{20} = 1,4450

a) Hexaéthyldisilylmonoxane $(C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$

En redistillant la fraction (2) sous 0,8 mm Hg, on obtient :

a	jusqu'à 75°	m = 0,5 g	n_D^{20} = 1,4340
b	75°	m = 23 g	n_D^{20} = 1,4340
c	résidus	m = 0,5 g	

Les fractions (a) et (b) sont constituées par de l'hexaéthyldisilylmonoxane (Rdt : 93,5 %).

Caractéristiques

$Eb_{0,8}$ = 75°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,847

R.M. Trouvé..... 75,60

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$... 76,70

Analyse

Si % Trouvé..... 22,49

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ ... 22,76

b) Cyano. 1 décène. 9 (10) $CH_2=CH(CH_2)_8CN$

La fraction (3) est constituée par le cyano. 1 décène. 9 (10) (Rdt : 79 %). Une nouvelle distillation de (3) n'apporte aucun fractionnement :

. Sous pression réduite (p = 2,5 mm Hg)

a'	jusqu'à 107,5°	m = 0,5 g	n_D^{20} = 1,4450
b'	107,5°	m = 12 g	n_D^{20} = 1,4450
c'	résidus	m = 0,5 g	

Caractéristiques

$Eb_{2,5}$ = 107,5°

n_D^{20} = 1,4450

d_4^{20} = 0,843

R.M. Trouvé 52,20

Calculé pour $C_{11}H_{19}N$... 52,34

Nous avons recoupé la structure de ce dérivé par comparaison avec le nitrile undécylénique obtenu en déshydratant l'amide par le pentachlorure de phosphore (Rdt : 76 %).

Caractéristiques

Eb_{30} = 145-146°

n_D^{20} = 1,4454

d_4^{20} = 0,841

R.M. Trouvé 52,25

Calculé pour $C_{11}H_{19}N$.... 52,34

Les spectres infra-rouge des deux composés sont identiques.

V - BENZENECARBONAMIDE

Nous avons chauffé, pendant 10 heures à 140-150°, un mélange de 0,1 mole de benzènecarbonamide, 0,2 mole de triéthylsilane et de 0,007 mole de chlorure de zinc. Nous avons recueilli 4,3 l d'hydrogène ; par distillation, on isole les fractions suivantes :

. Sous pression réduite (p = 30 mm Hg)

1	jusqu'à 90°	m = 9,2 g	n_D^{20} = 1,5038
2	jusqu'à 118°	m = 3,5 g	n_D^{20} = 1,4420
3	120-121°	m = 22,1 g	n_D^{20} = 1,4340
4	résidus	m = 0,5 g	

a) Cyanobenzène

La fraction (1) redistillée sous 23 mm Hg permet d'obtenir:

a	jusqu'à 85°	m = 0,2 g	n_D^{20} = 1,5282
b	85°	m = 8,1 g	n_D^{20} = 1,5290
c	résidus	m = 0,8 g	

Le produit (b) est le cyanobenzène (Rdt : 78 %)

Caractéristiques

Eb_{23} = 85°

n_D^{20} = 1,5290

n_D^{20} = 1,008

R.M.	Trouvé	31,78
	Calculé pour C_7H_5N	30,90

Analyse	C %	H %	N %
Trouvé	81,73	5,15	14,05
Calculé pour C_7H_5N	81,55	4,85	13,59

Les constantes de (b) sont très voisines de celles du cyanobenzène de référence :

n_D^{20} = 1,5288

d_4^{20} = 1,010

Les spectres infra-rouges de (b) et du cyanobenzène de référence sont identiques.

b) Hexaéthyldisilylmonoxane $(C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$

Une seconde distillation de (3) n'amène aucun fractionnement il s'agit d'hexaéthyldisilylmonoxane (Rdt : 86 %).

Caractéristiques

Eb_{28} = 120°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,847

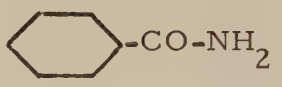
R.M. Trouvé 75,60

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ 76,70

Analyse

Si % Trouvé..... 22,56

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ 22,76

VI - CYCLOHEXANECARBONAMIDE 

Après avoir chauffé, pendant 9 heures à 150°, 0,1 mole de cyclohexanecarbonamide, 0,2 mole de triéthylsilane et 0,007 mole de chlorure de zinc, on a obtenu : 4,4 l d'hydrogène.

Par distillation, on isole :

. Sous pression réduite (p = 20 mm Hg)

1	jusqu'à 82°	m = 0,5 g	n_D^{20} = 1,4470
2	82°	m = 10,3 g	n_D^{20} = 1,4474
3	jusqu'à 119°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4370
4	119°	m = 21,5 g	n^{20} = 1,4340
5	résidus	m = 1 g	

a) Cyanocyclohexane

Par une nouvelle distillation de (2) sous 20 mm Hg, on obtient :

a	jusqu'à 82°	m = 0,2 g	n_D^{20} = 1,4520
b	82°	m = 9,5 g	n_D^{20} = 1,4520

c	résidus	m = 0,4 g	n_D^{20} = 1,4388

La fraction (b) est constituée par du cyanocyclohexane (Rdt : 87 %).

Caractéristiques

Eb_{20} = 82°

n_D^{20} = 1,4520

d_4^{20} = 0,913

R.M. Trouvé 33,21

Calculé pour $C_7H_{11}N$ 32,16

Pour recouper la structure de ce dérivé, nous avons préparé le cyanocyclohexane par la méthode classique qui consiste en une déshydratation de l'amide correspondant par l'anhydrique phosphorique (Rdt : 61,5 %). Les constantes et les spectres infra-rouges de (b) et du cyanocyclohexane ainsi obtenus sont pratiquement identiques :

Caractéristiques

Eb_{30} = 87°

n_D^{20} = 1,4521

d_4^{20} = 0,913

R.M. Trouvé 32,20

Calculé pour $C_7H_{11}N$ 32,16

b) Hexaéthyldisilylmonoxane $(C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$

La fraction (4) est de l'hexaéthyldisilylmonoxane (Rdt : 87,4 %) qu'une nouvelle distillation sous 20 mm ne permet pas de fractionner.

a'	jusqu'à 119°	m = 0,5 g	n_D^{20} = 1,4340
b'	119°	m = 20 g	n_D^{20} = 1,4340
c'	résidus	m = 0,8 g	

Caractéristiques

Eb_{20} = 119°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,847

R.M. Trouvé 75,60

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ .. 76,70

Analyse

Si % Trouvé 22,32

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ .. 22,76

VII - RESUME ET DISCUSSION

Nous venons de voir que, sous l'influence d'un trialcoylhydrogénosilane et en présence de chlorure de zinc, les amides primaires non substitués sont transformés en nitriles :

$$R\text{-}CO\text{-}NH_2 + 2\ R'_3SiH \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{-}C{\equiv}N + R'_3Si\text{-}O\text{-}SiR'_3 + 2\ H_2$$

Nous remarquerons que nous avions montré précédemment (première partie, chapitres I et II) comment les nitriles peuvent réagir dans les mêmes conditions avec les trialcoylhydrogénosilanes. Toutefois l'obtention, ici, de nitriles avec des rendements élevés est rendue possible par le fait que les amides primaires non substitués réagissent avec les hydrogénosilanes beaucoup plus rapidement que les nitriles formés.

Nous noterons, d'autre part, que ce passage de la fonction amide à la fonction nitrile est tout-à-fait compétitif avec les procédés classiques ; ce nouveau mode d'obtention de nitriles peut même se révéler supérieur à des méthodes classiques, comme le traitement de l'amide par de l'anhydride phosphorique (voir par exemple le cas de la préparation du nitrile pivalique).

Quant à la réaction elle-même, globalement, elle se ramène à une déshydratation de l'amide. Nous avons vérifié que les compo-

sés isolés (nitrile, siloxane et hydrogène) ne pouvaient pas être dus à une déshydratation initiale de l'amide, sous l'influence du chlorure de zinc, suivie d'une réaction de l'hydrogénosilane sur l'eau ainsi formée.

Une expérience témoin a été réalisée dans un appareil de DEAN et STARK : un chauffage, prolongé dans du toluène, de propanecarbonamide et de chlorure de zinc (7 % en mole) ne permet pas de recueillir d'eau et l'amide insoluble reste apparemment inaltéré. Quand on ajoute du triéthylsilane au mélange précédent, l'amide disparaît progressivement en même temps qu'un lent dégagement d'hydrogène intervient.

Il semble donc bien que la réaction fasse intervenir une attaque de l'amide par le trialcoylhydrogénosilane.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, il est difficile de donner pour l'instant des précisions sur sa nature exacte.

Toutefois, parmi les diverses possibilités qui s'offrent, certaines nous paraissent très improbables.

La réaction nécessitant une attaque de la fonction amide par l'hydrogénosilane, on est conduit à envisager pour le premier stade de la réaction deux schémas (A) ou (B) :

A) Addition de l'hydrogénosilane sur le groupe carbonyle :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + R'_3SiH \xrightarrow{ZnCl_2} R-\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{CH}-NH_2 \qquad (1)$$

Ce premier type d'attaque de la fonction amide nous paraît improbable, car l'interprétation, à partir de (1), de la formation du nitrile nous semble alors très douteuse.

Il nous paraît préférable de tenir compte du caractère acide d'un atome d'hydrogène de la fonction amide :

B) Départ d'une molécule d'hydrogène au détriment d'une molécule d'amide et d'une molécule d'hydrogénosilane suivant, vraisemblablement :

$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}NH_2 + H\text{-}SiR'_3 \xrightarrow{ZnCl_2} H_2 + R\text{-}\underset{\underset{O\text{-}SiR'_3}{|}}{C}{=}NH \qquad (II)$$

La formation de composés tels que (II) nous paraît plus satisfaisante que celle du dérivé (1), car on conçoit qu'il soit ensuite possible d'obtenir, dans un deuxième stade, le nitrile. Des diverses possibilités qui apparaissent alors, les deux plus vraisemblables sont les suivantes :

1°) Le dérivé silicié (11), formé dans le premier stade de la réaction (B), est le siège d'une réaction d'élimination qui entraîne simultanément la formation du nitrile (III) et du silanol (IV).

$$\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{R\text{-}C} = NH \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}N + R'_3SiOH$$

(II) (III) (IV)

Le silanol (IV) conduisant ensuite au siloxane isolé R'_6Si_2O, probablement suivant :

$$R'_3SiOH + H\text{-}SiR'_3 \longrightarrow R'_3Si\text{-}O\text{-}SiR'_3 + H_2$$

2°) Le dérivé silicié (II) renferme un atome d'hydrogène encore assez labile pour donner lieu à la formation d'un dérivé silicié (V):

$$\underset{\underset{O\text{-}SiR'_3}{|}}{R\text{-}C}{=}NH + H\text{-}SiR'_3 \longrightarrow \underset{\underset{O\text{-}SiR'_3}{|}}{R\text{-}C}{=}N\text{-}SiR'_3 + H_2$$

(II) (V)

Ce composé (V), par chauffage en présence de chlorure de zinc, se décomposerait en nitrile et siloxane :

$$\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{R\text{-}C}{=}NSiR'_3 \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}N + R'_3Si\text{-}O\text{-}SiR'_3$$

Une autre réaction aurait pu être envisagée à partir du dérivé silicié (II) : en effet, nous verrons au chapitre IV que le triéthylsila-

ne peut s'additionner à l'imine $C_6H_5-CH=N-C_6H_5$ en donnant l'amine

$$C_6H_5-CH_2-N(Si(C_2H_5)_3)-C_6H_5$$

On aurait donc pu envisager l'addition d'hydrogènosilane au dérivé (11) :

$$R-C(O-SiR'_3)=NH + H-SiR'_3 \longrightarrow R-CH(O-SiR'_3)-NHSiR'_3$$

Mais cette hypothèse ne nous paraît pas plus satisfaisante que la voie (A) précédemment rejetée car elle ne nous semble pas pouvoir interpréter aisément la formation de nitrile.

Finalement, il nous semble qu'il faille rechercher l'explication de la réaction observée en faisant intervenir dans un premier stade une réaction du type (B) et, dans le second stade, une réaction du type 1°) ou 2°).

o

o o

o

- CHAPITRE III -

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES AMIDES PRIMAIRES N-MONOSUBSTITUES

PASSAGE DE LA FONCTION AMIDE A LA FONCTION IMINOETHER

Nous avons vu que, dans le cas des amides primaires disubstitués, les trialcoylhydrogénosilanes assurent, finalement, la réduction du groupe carbonyle, $\rightarrow C=O$, en groupe méthylène, $\rightarrow CH_2$, avec formation d'une amine siliciée et d'un siloxane, tandis qu'avec les amides non-substitués il y avait déshydratation de l'amide et passage au nitrile correspondant avec formation d'hydrogène et d'un siloxane.

Nous envisagerons, à présent, le cas d'amides primaires monosubstitués qui renferment donc un seul atome d'hydrogène labile.

Nous verrons que la réaction évolue encore différemment et qu'il se forme, cette fois, à côté d'hydrogène, uniquement un composé organosilicié dérivé de la structure amide qui contient donc dans sa molécule à la fois l'atome d'oxygène et l'atome d'azote de l'amide de départ. Nous verrons que dans certains cas, favorables à une étude par spectrographie ultra-violette, il semble que nous ayons pu mettre en évidence l'intervention d'une structure iminoéther.

Lorsque dans l'amide de départ, R-CO-NHR', les deux groupes R et R' sont constitués par des groupes phényles, $-C_6H_5$, les résultats sont plus nets. Nous commencerons donc par ce type d'amide.

I - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE N-PHENYLBENZENECARBONAMIDE

A) Données expérimentales :

Nous avons préparé cet amide par action du chlorure de benzoyle (1 mole) sur l'aniline (2 moles), en solution dans le benzène anhydre. La partie solide, constituée par l'amide et le chlorhydrate d'aniline, est traitée plusieurs fois avec de l'eau chaude, de façon à solubiliser entièrement ce dernier. Le N-phénylbenzènecarbonamide est alors séché dans un appareil de Dean et Stark (Rdt : 80 %), F = 161°.

Nous avons fait réagir pendant 8 heures à 140°, 0,1 mole de N-phénylbenzènecarbonamide et 0,2 mole de triéthylsilane en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre. Un dégagement d'hydrogène intervient (2,2 l). Par distillation, on isole :

. Sous pression atmosphérique

1	107-108°	m = 10 g	n_D^{20} = 1,4117

. Sous pression réduite (2 mm Hg)

2	jusqu'à 164°	m = 2 g	n_D^{20} = 1,5520
3	164°	m = 28 g	n_D^{20} = 1,5523

La fraction (3) est redistillée sous 2 mm Hg

a	jusqu'à 164°	m = 2 g	n_D^{20} = 1,5523
b	164°	m = 25 g	n_D^{20} = 1,5523
c	résidus	m = 0,8 g	

Nous remarquons qu'au cours de cette expérience nous n'isolons, essentiellement, qu'un seul dérivé organique : Eb_2 = 164°, m = 25 g ; la fraction de tête (Eb = 107-108°, m = 10 g) étant du triéthylsilane qui n'a pas réagi. Cela nous montre que la réaction se fait mole à mole.

D'autre part, la quantité d'hydrogène dégagé (à peu près 0,1 mole) laisse supposer que nous sommes en présence d'une réaction de substitution faisant intervenir l'atome d'hydrogène de la fonction amide.

B) Structure du dérivé obtenu :

1°) Ethanolyse

Des analyses ont montré que le dérivé isolé contenait de

l'azote et du silicium. D'autre part, ce produit s'hydrolyse avec une très grande facilité sous la seule influence de l'humidité de l'air. Il est de ce fait très difficile à manipuler et à conserver. Notons que, par hydrolyse, le groupe triéthylsilyle peut conduire à un mélange de silanol et de siloxane correspondants ; nous avons donc préféré effectuer une éthanolyse, le groupe triéthylsilyle conduisant alors à un seul dérivé : le triéthyléthoxysilane.

Nous avons traité 9,5 g du dérivé silicié, Eb_2 = 164°, par un excès d'alcool éthylique, au reflux de ce dernier pendant une demi-heure. Il se forme rapidement un composé cristallisé que l'on essore sur verre fritté.

a) Fraction cristalline

Après lavage des cristaux au benzène chaud, nous obtenons 5 g d'un dérivé non silicié, F = 161°. Nous avons établi qu'il s'agit bien de N-phénylbenzènecarbonamide.

Nous avons d'ailleurs traité ces 5 g par le triéthylsilane en présence de chlorure de zinc. Il apparaît un dégagement de 0,4 l d'hydrogène et, par distillation, on isole 6 g d'un produit possédant les mêmes constantes (Eb, n_D^{20} , etc...) et le même spectre infra-rouge que le dérivé silicié obtenu précédemment.

b) Fraction liquide

Par distillation sous pression atmosphérique, on isole :

1	jusqu'à 153,5°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4135
2	153,5°	m = 2,5 g	n_D^{20} = 1,4137

Les caractéristiques de (2) sont celles du triéthyléthoxysilane :

Eb = 153,5°

n_D^{20} = 1,4137

d_4^{20} = 0,815

R.M. Trouvé 49,02

Calculé pour $C_8H_{20}SiO$ 49,56

Analyse

Si % Trouvé 17,23

Calculé pour $C_8H_{20}SiO$ ... 17,50

En résumé, nous constatons que le dérivé silicié, obtenu par action du triéthylsilane sur le N-phénylbenzènecarbonamide, possède un groupe triéthylsilyle labile, les scissions faciles par l'eau, les alcools régérant le N-phénylbenzènecarbonamide.

2°) Caractéristiques du dérivé silicié

On doit remarquer qu'on peut, a priori, envisager pour ce dérivé silicié les structures (I) ou (II) suivantes :

(I) $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(\underset{|}{Si(C_2H_5)_3})-C_6H_5$ (II) $C_6H_5-\underset{\underset{O-Si(C_2H_5)_3}{|}}{C}=N-C_6H_5$

Bien qu'au cours de la réaction d'alcoolyse nous ayons obtenu du N-phénylbenzènecarbonamide, nous ne pouvons pas, en nous basant uniquement sur ce résultat, affirmer que le dérivé silicié possède la structure amide. L'alcoolyse de (II) devant également conduire à du N-phénylbenzènecarbonamide.

$$C_6H_5-\underset{\underset{O-Si(C_2H_5)_3}{|}}{C}=N-C_6H_5 + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=N-C_6H_5 + C_2H_5-O-Si(C_2H_5)_3$$

$$\text{soit } C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-C_6H_5$$

Nous reviendrons par la suite sur l'attribution, au dérivé silicié, de la structure amide (I) ou iminoéther (II) ; néanmoins, les caractéristiques et les dosages effectués ont confirmés l'existence d'un composé présentant la configuration du dérivé (I) ou celle de son isomère (II).

Caractéristiques

$Eb_2 = 164°$

$n_D^{20} = 1,5523$

$d_4^{20} = 1,020$

R.M.	Trouvé	96,10
	Calculé pour (I)	95,97
	Calculé pour (II).....	96,07

Analyse

Si %	Trouvé	8,95
	Calculé pour (I) et (II).....	9,00
	Rendement : 90 %	

3°) Recherche de la structure par spectrographie U.V.

Avec les méthodes habituelles que nous avons employées jusqu'ici, il nous était impossible de choisir entre les structures (I) et (II). En effet, les différences de valeur de la réfraction moléculaire portent sur des chiffres qui sont inférieurs aux erreurs d'expérience commises et la spectrographie infra-rouge, effectuée sur des composés de référence dont nous connaissons la structure, nous a montré qu'il était difficile de conclure.

Le caractère assez peu électronégatif du silicium nous incitait cependant à considérer comme plus vraisemblable la structure (II).

La spectrographie ultra-violette semble donner des informations favorables à cette hypothèse.

Pour faire cette étude, il nous fallait des composés de référence des types (III) et (IV) :

(III) $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{N}-C_6H_5$ (IV) $C_6H_5-\underset{\underset{OR}{|}}{C}=N-C_6H_5$

a) Composés de référence

En nous référant aux travaux de LANDER (36), nous avons essayé, tout d'abord, de préparer simultanément l'amide (V) et l'imino-éther (VI) :

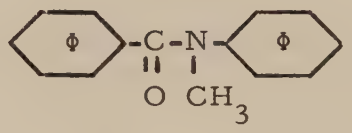
(V) $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-C_6H_5$ (VI) $C_6H_5-\underset{\underset{O-CH_3}{|}}{C}=N-C_6H_5$

Ces dérivés sont assez faciles à séparer par distillation.

La méthode préconisée par LANDER consiste à traiter le N-phénylbenzènecarbonamide dissous dans le benzène par de l'iodure de méthyle, en présence d'oxyde d'argent sec.

Mais les rendements que nous avons obtenus par cette méthode sont faibles ; nous avons préféré préparer séparément (V) et (VI).

α) Préparation du N-méthyl N-phénylbenzènecarbonamide



Nous avons fait agir le chlorure de benzoyle sur une solution de N-méthylaniline dans de la pyridine anhydre. La réaction est assez rapide ; le gaz chlorhydrique formé donne avec la pyridine du chlorure de pyridinium.

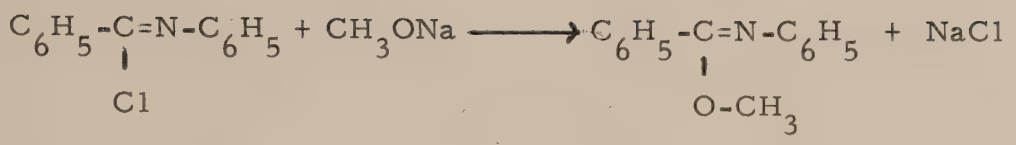
Quand l'addition de chlorure de benzoyle est terminée, on reprend le tout par de l'eau et on extrait la phase liquide à l'éther. Cette solution éthérée est alors séchée, puis distillée. Après plusieurs rectifications, on obtient le N-méthyl N-phénylbenzènecarbonamide, Eb_4 = 160-160,5°, avec un rendement de 77 %. Il est difficile de faire cristalliser ce composé, mais finalement l'amide se prend en masse et se présente sous la forme d'un solide blanc de point de fusion F = 51°.

β) Préparation de l'iminoéther $C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-CH_3$

Nous avons utilisé une méthode, décrite par LANDER (37), qui consiste dans un premier stade à traiter l'amide monosubstitué par du pentachlorure de phosphore. On obtient ainsi un chlorure d'imine :

$$C_6H_5-C(=O)-N(H)-C_6H_5 + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5-C(Cl)=N-C_6H_5 + POCl_3 + HCl$$

que l'on fait ensuite réagir sur une solution alcoolique de méthanolate de sodium, ce qui conduit à l'iminoéther correspondant :



Nous avons tout d'abord fondu ensemble 50 g de N-phénylbenzènecarbonamide et 51 g de pentachlorure de phosphore. Le mélange est ensuite chauffé doucement jusqu'à disparition du gaz chlorhydrique et distillation complète de l'oxychlorure de phosphore sous pression réduite. On extrait alors le résidu avec de l'éther de pétrole léger et, après filtration pour éliminer les traces de solide résiduel, on obtient une solution assez limpide de chlorure d'imine.

Nous avons, d'autre part, préparé une solution de méthanolate de sodium, en faisant réagir 5,5 g de sodium avec un excès de méthanol, que nous avons ajoutée lentement en refroidissant à la solution précédente de chlorure d'imine. L'addition demande seulement quelques minutes et le milieu final à une réaction alcaline.

On laisse reposer à température ambiante et on élimine le chlorure de sodium formé en le dissolvant dans de l'eau. La couche organique est séparée par décantation, puis filtrée pour la débarasser d'un peu de N-phénylbenzènecarbonamide qui n'a pas réagi, et enfin séchée sur $CaCl_2$.

Par distillation, nous avons isolé, en dehors de l'éther de pétrole :

. Sous pression réduite (p = 23 mm Hg)

1	jusqu'à 170°	m = 1 g
2	170°	m = 28 g
3	résidus	m = 0,5 g

Une nouvelle distillation de (2) sous 2 mm Hg donne :

a	jusqu'à 122,5°	m = 1,5 g
b	122,5°-123°	m = 25 g
c	résidus	m = 1 g

La fraction (b) est l'iminoéther attendu, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Eb_2 = 122,5°-123°

n_D^{20} = 1,5949

d_4^{20} = 1,097

R.M.	Trouvé	64,30
	Calculé pour $C_{14}H_{13}NO$ ...	65,35

b) Spectrographie ultra-violette

Nous avons successivement enregistré le spectre U.V. du dérivé silicié, dont nous recherchions la structure, et ceux du N-méthyl N-phénylbenzènecarbonamide et de l'iminoéther isomère de ce dernier.

Tous ces spectres ont été réalisés avec des solutions dans le cyclohexane des produits étudiés, à diverses concentrations et dans une cellule d'un centimètre d'épaisseur. Ce travail a été réalisé avec la collaboration de Mademoiselle F. BERLIN, assistante au laboratoire de chimie organique.

Pour l'amide de référence, C_6H_5-CO-N(CH_3)-C_6H_5, on trouve, avec une concentration C = 1/30.000, une diminution progressive de l'absoption de 215 à 320 mμ (fig. 4).

Au contraire, pour l'iminoéther de référence qui renferme la structure C_6H_5-C(OCH_3)=N-C_6H_5, apparaît une large bande d'absorption déjà nettement marquée pour C = 1/30.000 ; le maximum se situe vers 232 mμ (fig. 4) ; le cœfficient d'extinction est, en moyenne, de l'ordre de 20.000 (Pour l'amide isomère, on trouve des valeurs beaucoup plus faibles, de l'ordre de 9.000 vers 230 mμ). Le dérivé organosilicié s'est avéré délicat à isoler et à manipuler, tant il est facilement hydrolysé. Toutefois, quand on prend suffisamment de précautions, on retrouve des courbes d'absorption qui rappellent celles que donne l'iminoéther de référence (fig. 4) ; il apparaît, en effet, une bande d'absorption forte, dont le maximum se situe vers 230 mμ et dont le cœfficient d'extinction est de l'ordre de 21.000.

Ces résultats semblent donc indiquer que le composé silicié étudié se présente, au moins partiellement, sous la forme iminoéther:

$$C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-Si(C_2H_5)_3$$

Nous remarquerons que cette conclusion paraît être satisfaisante à différents égards.

Tout d'abord, comme nous l'avons déjà noté, le caractère assez peu électronégatif du silicium laisserait attendre la formation plus facile d'un O-dérivé (iminoéther silicié) que celle d'un N-dérivé (amide N-silicié).

Par ailleurs, le dérivé silicié obtenu, ainsi que l'iminoéther de référence, sont légèrement colorés en jaune, alors que l'amide N-méthylé ne l'est pas, dans les structures de la forme.

$$C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-\Sigma \qquad (\Sigma = CH_3,\ Si(C_2H_5)_3)$$

La double liaison est en effet conjuguée avec les deux noyaux benzèniques.

Enfin, nous avons synthétisé le dérivé précédent en nous inspirant de la méthode qui nous avait conduit à l'iminoéther de référence. Bien que des arguments d'ordre chimique puissent être entachés d'erreur, il convient cependant de noter que les résultats obtenus sont eux aussi favorables à l'intervention d'une structure iminoéther.

4°) Synthèse de l'iminoéther silicié $C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-Si(C_2H_5)_3$

Pour la synthèse de ce dérivé silicié, la méthode utilisée est à peu de chose près, la méthode décrite par LANDER qui nous avait permis de préparer l'iminoéther O-méthylé de référence (VI). Cette fois, on utilise une solution de triéthylsilanolate de sodium $(C_2H_5)_3Si-ONa$, dans l'éther de pétrole, à la place du méthanolate de sodium, et d'autre part, en fin de réaction, on filtre simplement avant distillation le chlorure de sodium formé, car le traitement par l'eau hydrolyserait le composé silicié.

Par distillation, on isole un dérivé silicié présentant les mêmes caractéristiques et le même spectre infra-rouge (fig. 5) que le composé silicié (II) (Rdt : 13 %).

$Eb_{1,5} = 160°$

$n_D^{20} = 1,5520$

$d_4^{20} = 1,021$

R.M. Trouvé 97,32

Calculé pour $C_{19}H_{25}NOSi$ 96,07

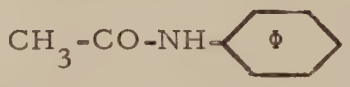
Analyse

Si % Trouvé..... 8,89

Calculé pour $C_{19}H_{25}NOSi$ 9,00

Le spectre ultra-violet de ce dérivé (fig. 4) est analogue à celui du composé silicié formé par action du triéthylsilane sur le N-phénylbenzènecarbonamide.

II - REACTION AVEC LE N-PHENYLMETHANECARBONAMIDE



Nous avons préparé le N-phénylméthanecarbonamide en faisant réagir le chlorure d'acétyle (1 mole) sur l'aniline (2 moles) en solution dans 300 cm^3 de benzène anhydre. Le contenu du ballon est ensuite chauffé pendant 1 heure, au reflux du benzène et par filtration à chaud, on sépare le chlorhydrate d'aniline, insoluble dans le benzène, de l'amide qui cristallise ensuite par refroidissement de la solution benzènique.

Le N-phénylméthanecarbonamide se présente sous la forme d'un solide blanc, F = 102-103°. Le rendement de cette préparation est de 72 % par rapport au chlorure d'acétyle.

A) Données expérimentales

Nous avons mis à réagir 0,15 mole de N-phénylméthanecarbonamide avec 0,2 mole de triéthylsilane, en présence de 0,01 mole de chlorure de zinc anhydre. Après 2 heures de chauffage à 140°, nous avons obtenu 3,3 l d'hydrogène.

Par distillation, on isole :

. Sous pression réduite - (p = 15 mm Hg)

1	32°	m = 5 g	n_D^{20} = 1,4119

. Sous pression réduite (p = 2,5 mm Hg)

2	jusqu'à 105°	m = 6 g	n_D^{20} = 1,4923
3	105°	m = 24 g	n_D^{20} = 1,5035
4	résidus	m = 5 g	

Une nouvelle distillation de (3) sous 4 mm Hg donne :

a	jusqu'à 128°	m = 2 g	n_D^{20} = 1,5037
b	128°	m = 21 g	n_D^{20} = 1,5034
c	résidus	m = 0,7 g	

La fraction (1) : Eb_{15} = 32° est constituée par du triéthylsilane. Comme dans le cas du N-phénylbenzènecarbonamide, nous n'obtenons ici, essentiellement, qu'une seule fraction siliciée, (b) : Eb_4 = 128°, m = 21 g, qui, en présence de la seule humidité atmosphérique, s'hydrolyse rapidement. La quantité d'hydrogène obtenu (0,15 mole) laisse supposer une réction de substitution analogue à celle que nous avons étudiée précédemment.

B) Structure du dérivé obtenu

1°) Ethanolyse

Afin de mettre en évidence la présence d'un groupe triéthylsilyle labile, nous avons chauffé à 100° pendant une demi-heure 12,5g de dérivé silicié ; Eb_4 = 128° en présence d'un excès d'éthanol absolu.

Par refroidissement, il apparaît un composé cristallisé que l'on essore sur verre fritté (m = 6 g).

a) Fraction cristalline

Ce produit est du N-phénylméthanecarbonamide, F = 103°. Par traitement avec le triéthylsilane on obtient un dégagement d'hydrogène et un dérivé silicié dont les caractéristiques ($Eb_{2,5}$ = 105°, n_D^{20} = 1,5035) sont identiques à celles du produit initial avant l'alcoolyse.

b) Fraction liquide

Par distillation sous pression atmosphérique, après avoir éliminé l'alcool en excès, on isole :

1	jusqu'à 153,5°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4136
2	153,5°	m = 5 g	n_D^{20} = 1,4137
3	résidus	m = 1 g	

La fraction (2) est constituée par du triéthyléthoxysilane : C_2H_5-O-Si$(C_2H_5)_3$

Caractéristiques

Eb = 153,5°

n_D^{20} = 1,4137

d_4^{20} = 0,816

R.M. Trouvé 49,00

Calculé pour $C_8H_{20}SiO$. 49,56

Analyse

Si % Trouvé 17,32

Calculé pour $C_8H_{20}SiO$. 17,50

2°) Caractéristiques

Comme précédemment, nous ne pouvons pas, en nous basant uniquement sur ces résultats, attribuer avec certitude une struc-

ture au produit silicié. Nous devons donc considérer comme possibles les deux représentations suivantes :

(I) $CH_3-CO-N(Si(C_2H_5)_3)-C_6H_5$ (II) $CH_3-C(O-Si(C_2H_5)_3)=N-C_6H_5$

Les valeurs des constantes observées sont compatibles avec l'une ou l'autre de ces structures isomères :

$Eb_4 = 128°$

$n_D^{20} = 1,5034$

$d_4^{20} = 0,961$

R.M. Trouvé 76,64

Calculé pour (I) 76,21

Calculé pour (II) 76,34

Analyse

Si % Trouvé..... 11,23

Calculé pour (I) ou (II) 11,24

Rendement : 55 % par rapport à la quantité d'amide de départ.

3°) Recherche de la structure par spectrographie ultra-violette.

a) Composés de référence

Afin de comparer, par spectrographie ultra-violette, le composé silicié précédent à des dérivés de référence, amide ou imino-éther, nous avons préparé les dérivés (III) et (IV) :

(III) $CH_3-CO-N(C_2H_5)-C_6H_5$ (IV) $CH_3-C(O-C_2H_5)=N-C_6H_5$

α) N-phényl N-éthylméthanecarbonamide (III)

Par action du chlorure d'acétyle (1 mole) sur la N-éthylaniline (2 moles) en solution dans le benzène ahydre, on obtient l'amide avec un rendement de 65 %.

La séparation du chlorhydrate de N-éthylaniline est simple ; il suffit d'essorer le chlorhydrate, l'amide étant soluble dans le benzène. Par distillation, on obtient le N-phényl N-éthylméthanecarbonamide : Eb_2 = 95-97°, F = 55°.

PICTET et CREPIEUX (38) indiquent : Eb_{731} = 258°

REINHARD et STAEDEL (39) indiquent : F = 54,5°

β) Iminoéther (IV)

Nous avons utilisé la méthode décrite par LANDER (40) qui consiste à faire réagir l'oxyde d'argent et l'iodure d'éthyle sur le N-phénylméthanecarbonamide :

On commance par dissoudre 0,1 mole de N-phénylméthanecarbonamide dans 0,3 mole d'iodure d'éthyle chaud, et on additionne ensuite 0,15 mole d'oxyde d'argent sec, par petites fractions, à la solution chaude. Le mélange est chauffé à reflux, pendant l'heure, et, après refroidissement on extrait la solution plusieurs fois par de l'éther anhydre. Après distillation de l'éther , on laisse reposer le liquide 24 heures, pendant lesquelles il précipite un peu d'amide, n'ayant pas réagi, qu'on élimine par filtration.

Par distillation du filtrat, on obtient 9 g d'iminoéther (Rdt : 55,2 %) possédant les caractéristiques suivantes :

Eb_{25} = 118°

n_D^{20} = 1,5228

d_4^{20} = 0,987

R.M. Trouvé 50,43

Calculé pour $C_{10}H_{13}NO$.... 49,17

b) Spectrographie ultra-violette

Nous avons enregistré les spectres d'absorption ultra-violette des deux dérivés de référence, amide (III) iminoéther (IV), et celui du dérivé silicié (fig. 6).

Cette fois, les résultats sont beaucoup moins nets que précédemment. Nous notons, en effet, que le spectre du dérivé silicié diffère, de façon sensible, à la fois de celui de l'amide (III) et de celui de l'iminoéther (IV).

Dans le cas de l'amide (III) intervient une forte bande d'absorption dont le maximum se situe vers 237 mμ ; pour la forme iminoéther (IV), nous voyons apparaître un large massif d'absorption avec un maximum net vers 252 mμ et semble-t-il, un autre maximum vers 220-221 mμ.

Quant au spectre du dérivé silicié il présente, comme l'iminoéther, un massif large d'absorption où l'on repère deux maximum (vers 223 et vers 242 mμ).

Le premier est peu éloigné de celui que l'on peut noter, semble-t-il, dans le cas de l'iminoéther (223 mμ pour 222 mμ) ; le second, par contre, est nettement décalé et cette fois vers les courtes longueurs d'onde (242 mμ pour 252 mμ) à tel point qu'il est plus proche de celui de la forme amide (237 mμ) que de celui de l'iminoéther.

En résumé, les résultats de la spectrographie ultra-violette ne sont pas assez nets pour que l'on puisse conclure. Tout au plus, peut-on remarquer que l'allure générale du massif d'absorption du dérivé silicié ressemble davantage à celui de l'iminoéther de référence qu'à celui de la forme amide.

III - REACTION AVEC LE N-PROPYLMETHANECARBONAMIDE

$$CH_3-(CH_2)_2-NH-CO-CH_3$$

Par action du chlorure d'acétyle (0,41 mole) sur l'amino. 1 propane en solution dans l'éther anhydre à 0°C, on obtient le N-propyl-

méthane-carbonamide, Eb_{28} = 126°, avec un rendement de 72 %.

Nous avons ensuite chauffé à 150-160°, pendant 4 heures, 0, 1 mole de N-propylméthanecarbonamide et 0, 15 mole de triéthylsilane, en présence de 0, 007 mole de chlorure de zinc anhydre. Un dégagement d'hydrogène intervient (2, 1 l).

Par distillation, on isole :

. Sous pression atmosphérique

1	108°	m = 5 g	n_D^{20} = 1,4130

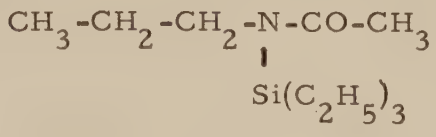
. Sous pression réduite (p = 28 mm Hg)

2	jusqu'à 109°	m = 3 g	n_D^{20} = 1,4324
3	109-110°	m = 13,7 g	n_D^{20} = 1,4480
4	résidus	m = 2,5 g	

Une nouvelle distillation de (3) sous 27 mm Hg n'amène aucun fractionnement.

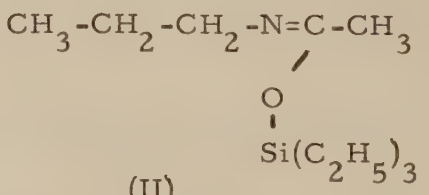
La fraction (1) est constituée par du triéthylsilane qui n'a pas réagi et nous n'obtenons par la suite qu'une seule fraction silicié importante (3) : Eb_{28} = 109-110°, m = 13,7 g. De plus, la quantité d'hydrogène obtenu (environ 0, 1 mole) nous laisse supposer que nous nous trouvons en présence d'une réaction de substitution analogue à celles précédemment étudiées.

Il ne nous a pas été possible de faire une étude de la structure du dérivé organosilicié obtenu. Les deux structures possibles sont :



(I)

et



(II)

Comme nous l'avons déjà noté, il nous semble que le caractère peu électronégatif du silicium doive favoriser davantage l'établissement de la structure (II), où l'atome de silicium serait uni à un atome d'oxygène, plutôt que celui de la structure (I), où il serait lié à un atome d'azote.

Caractéristiques du composé silicié

Eb_{28} = 109-110°

n_D^{20} = 1,4480

d_4^{20} = 0,895

R.M. Trouvé 64,31

Calculé pour (I)..... 65,71

Calculé pour (II) 65,81

Analyse

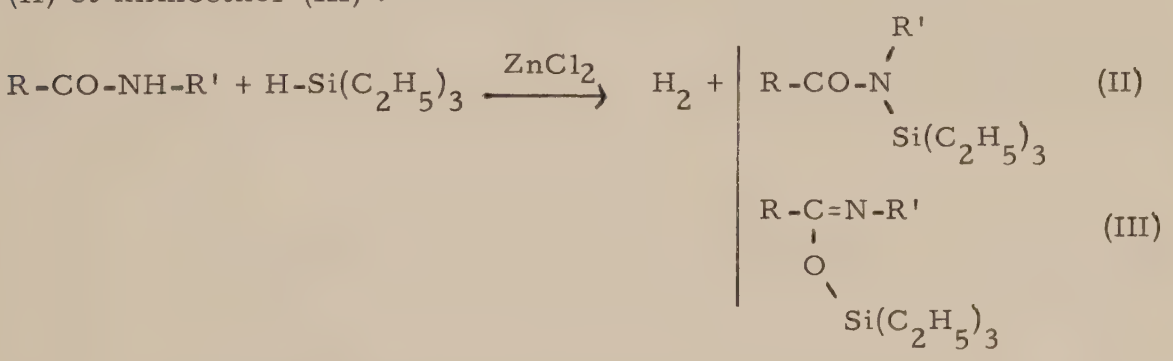
Si % Trouvé 12,91

Calculé pour (I) ou (II).. 13,02

Rendement : 66,4 %

IV - RESUME

Par action du triéthylsilane sur des amides primaires monosubstitués R-CO-NH-R' (I) (où R et R' peuvent être des groupes aromatiques), en présence de faibles proportions de chlorure de zinc comme catalyseur, il se forme de l'hydrogène et un produit organosilicié pour lequel on pouvait envisager l'intervention des formes amide (II) et iminoéther (III) :



Dans le cas où R = R' = C_6H_5, une étude par spectrographie ultra-violette nous a permis, vraissemblablement, de montrer l'intervention, importante semble-t-il et peut-être exclusive, de la forme iminoéther (III).

Lorsque dans l'amide de départ le groupe R est aliphatique ($R = CH_3$), les résultats de la spectrographie ultra-violette sont plus difficiles à interpréter. Toutefois, l'allure du massif d'absorption est peut-être l'indice de l'intervention de la forme iminoéther.

Quand les deux groupes R et R' sont aliphatiques, nous n'avons pas apporté de preuve de l'existence de la forme iminoéther, mais il nous paraît vraisemblable que cette forme puisse encore intervenir.

o

o o

o

- CHAPITRE IV -

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES FONCTIONS IMINOETHER OU IMINE

I - CAS D'IMINOETHERS

Les structures iminoéthers renfermant une double liaison $\rangle C=N-$, nous avons essayé de voir si le triéthylsilane pouvait s'additionner à de tels dérivés.

On sait, en effet, que le triéthylsilane, sous l'influence d'un catalyseur tel que le chlorure de zinc, s'additionne au groupe carbonyle des cétones (7).

$$\rangle C=O + H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{matrix} & H \\ C & \\ & O\text{-}Si(C_2H_5)_3 \end{matrix}$$

Dans le cas d'iminoéthers, nous verrons que la réaction n'est pas aussi simple. Toutefois, les résultats observés pouvant être interprétés en faisant intervenir, à un stade de la réaction, une addition d'hydrogénosilane à un système renfermant la double liaison C=N, nous avons été amenés à vérifier, dans le cas des imines, que de telles additions sont effectivement possibles, aucune addition de ce type n'ayant encore été signalée ; c'est ainsi que nous verrons que le triéthylsilane peut s'additionner à la fonction imine.

A) Action du triéthylsilane sur l'iminoéther $C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}CH_3}{\underset{|}{C}}=N\text{-}C_6H_5$

Pour facilier la discussion des résultats, nous commencerons par le cas de cet iminoéther non silicié.

1°) Données expérimentales

Nous avons fait réagir, pendant trois jours à 140-150°, 0,05 mole d'iminoéther et 0,1 mole de triéthylsilane en présence de 0,0035 mole de chlorure de zinc anhydre. Nous n'avons pas observé de dégagement gazeux. Après décantation du chlorure de zinc, on isole, par distillation, les fractions suivantes :

. Sous pression atmosphérique

1	jusqu'à 144°	m = 5 g	$n_D^{20} = 1,4150$

. Sous pression réduite (p = 25 mm Hg)

2	jusqu'à 206°	m = 6 g	$n_D^{20} = 1,4870$
3	206°	m = 8 g	$n_D^{20} = 1,5631$

Une seconde distillation de (1) sous pression atmosphérique donne :

a	jusqu'à 141°	m = 0,3 g	$n_D^{20} = 1,4150$
b	141°	m = 4,5 g	$n_D^{20} = 1,4145$
c	résidus	m = 0,1 g	

La fraction (3) est redistillée sous 25 mm Hg ce qui n'amène aucun fractionnement :

a'	jusqu'à 206°	m = 1 g	$n_D^{20} = 1,5631$
b'	206°	m = 6,5 g	$n_D^{20} = 1,5631$
c'	résidus	m = 0,5 g	

Nous appelerons (I) la fraction (b), Eb = 141°, m = 4,5g, et (II) la fraction (3), Eb_{25} = 206°, m = 8 g.

2°) Structure du dérivé (I)

Les analyses et la spectrographie infra-rouge ont montré que le dérivé (1) était constitué par du triéthylméthoxysilane $(C_2H_5)_3Si\text{-}OCH_3$ (Rdt : 62 %).

Caractéristiques

Eb = 141°

n_D^{20} = 1,4145

d_4^{20} = 0,824

R.M. Trouvé 44,26

Calculé pour $C_7H_{18}OSi$ .. 44,01

Analyse

Trouvé 19,02

Calculé pour $C_7H_{18}OSi$ .. 19,18

3°) Structure du dérivé (11)

Des analyses ont montré que ce dérivé était azoté et contenait du silicium. Il possède une odeur ammoniacale désagréable.

a) Action du gaz chlorhydrique

Par traitement d'une petite quantité du composé (II) par une solution éthérée anhydre de gaz chlorhydrique, on obtient un abondant précipité blanc, ne contenant plus de silicium, assez hygroscopique, dont le point de fusion est F = 214-215°.

Le chlorhydrate de N-benzylaminobenzène C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5HCl, obtenu par NOLAN et CLAPHAM (41), avait une température de fusion de 214-216°.

b) Caractéristiques et structure du dérivé (II)

Les constantes et les analyses de (11) sont en bon accord avec la structure N-benzyl N-triéthylsilylaminobenzène (Rdt : 65 %).

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}N(Si(C_2H_5)_3)\text{-}C_6H_5$$

Eb_{25} = 206°

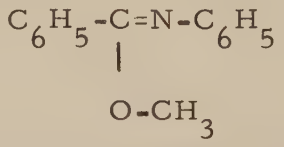
n_D^{20} = 1,5631

d_4^{20} = 1,007

R.M.	Trouvé	95,77	
	Calculé pour $C_{19}H_{27}NSi$	95,97	
Analyse		Si %	N %
	Trouvé	9,21	4,25
	Calculé pour $C_{19}H_{27}NSi$	9,42	4,71

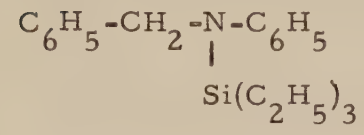
4°) Résumé et discussion

Nous voyons donc que, partant d'un dérivé dont la structure est normalement celle de l'iminoéther (1)



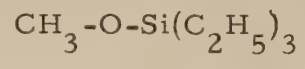
(1)

nous obtenons par action du triéthylsilane en présence de chlorure de zinc, l'amine N-siliciée (II) et l'alcoxysilane (III) :



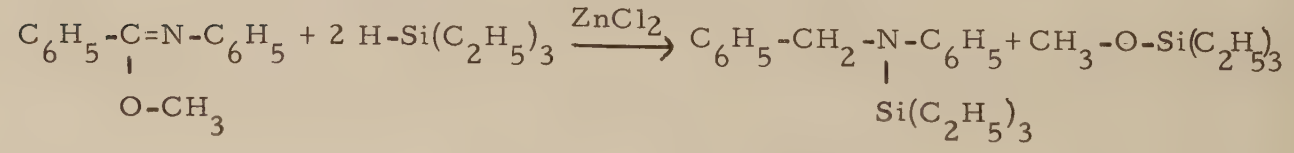
(II)

et



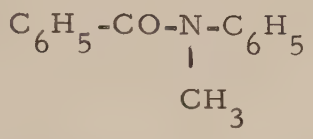
(III)

Ceci conduit à proposer l'équation globale de réaction :

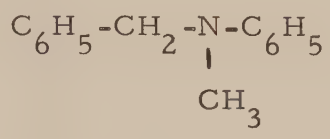


(I) (II) (III)

Cette équation tient compte de la nature des produits finaux obtenus et des quantités d'hydrogénosilane consommées au cours de la réaction ; nous discuterons en fin de chapitre, les mécanismes possibles. Remarquons, toutefois, dès à présent, que l'on ne peut pas invoquer, pour interpréter cette réaction, l'intervention de la forme amide (IV) :



isomère de la structure iminoéther (I). En effet, nous avons vu précédemment qu'un tel amide doit réagir avec le triéthylsilane pour conduire à l'amine non siliciée (V) :

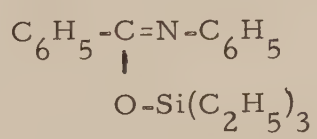


(V)

et non pas à l'amine siliciée (II) ; parallèlement, il n'y aurait pas formation de triéthylméthoxysilane (III).

Nous avons donc là, en quelque sorte, une confirmation, également, que le composé auquel nous avions attribué la structure (I), et qui nous avait servi antérieurement de composé de référence, a bien, au moins pour une très large part, la structure iminoéther (I) annoncée.

B) Action du triéthylsilane sur l'iminoéther silicié



1°) Données expérimentales

Nous avons chauffé, pendant 60 heures à 140-150°, 0,05 mole d'iminoéther et 0,1 mole de triéthylsilane en présence de 0,007 mole de chlorure de zinc anhydre. Nous n'avons pas observé de dégagement gazeux. Après décantation du chlorure de zinc, on isole, à la distillation, les fractions suivantes :

. Sous pression réduite (p = 20 mm Hg)

1	jusqu'à 114°	m = 1,5 g	n_D^{20} = 1,4310
2	114°	m = 11 g	n_D^{20} = 1,4340
3	jusqu'à 200°	m = 3 g	n_D^{20} = 1,5320
4	200-201°	m = 6,5 g	n_D^{20} = 1,5628
5	résidus	m = 2 g	

Une seconde distillation de (2) sous 20 mm Hg n'apporte aucun fractionnement.

a	jusqu'à 114°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,4340
b	114°	m = 9,5 g	n_D^{20} = 1,4340
c	résidus	m = 0,3 g	

La fraction (4) redistillée sous 20 mm Hg

a'	jusqu'à 200°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,5625
b'	200°	m = 5 g	n_D^{20} = 1,5630
c'	résidus	m = 0,3 g	

Nous appelerons (I) la fraction (2) : Eb_{20} = 114°, m = 11 g et (II) la fraction (b') : Eb_{20} = 200°, m = 5 g.

2°) Structure du dérivé (I)

Les dosages, constantes et le spectre infra-rouge, ont montré que ce composé était de l'hexaéthyldisilylmonoxane (Rdt : 89,4 %).

Caractéristiques

Eb_{20} = 114°

n_D^{20} = 1,4340

d_4^{20} = 0,847

R.M. Trouvé 75,63

Calculé pour $C_{12}H_{30}OSi_2$ 76,70

Analyse

Si % Trouvé 22,47

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ 22,76

3°) Structure du dérivé (II)

Ce dérivé, d'odeur ammoniacale désagréable, s'est révélé identique au N-benzyl N-triéthylsilylaminobenzène $C_6H_5-CH_2-N\left(Si(C_2H_5)_3\right)-C_6H_5$, obtenu précédemment : (A), page 95..

En effet, par action d'une solution éthérée de gaz chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate de N-benzylaminobenzène, $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$, HCl, F = 214-215°.

D'autre part, les analyses sont en bon accord avec la structure envisagée pour (II) et les constantes et le spectre infra-rouge sont analogues à ceux que nous avions trouvés pour le N-benzyl N-triéthylsilylaminobenzène, obtenu par action du triéthylsilane sur l'iminoéther non silicié : $C_6H_5-C(OCH_3)=N-C_6H_5$.

Caractéristiques de $C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle Si(C_2H_5)_3}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$

Eb_{20} = 200°

n_D^{20} = 1,5630

d_4^{20} = 1,005

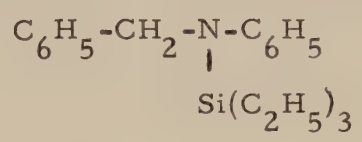
R.M. Trouvé 95,71

Calculé pour $C_{19}H_{27}NSi$ 95,97

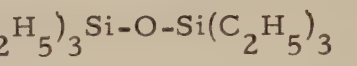
Analyse	Si %	N %
Trouvé	9,31	4,38
Calculé pour $C_{19}H_{27}NSi$	9,42	4,71

4°) Résumé et discussion

En résumé, sous l'action du triéthylsilane, en présence de chlorure de zinc, le composé silicié initial est transformé en N-benzyl N-Triéthylsilylaminobenzène (111) et hexaéthyldisilylmonoxane (IV) :

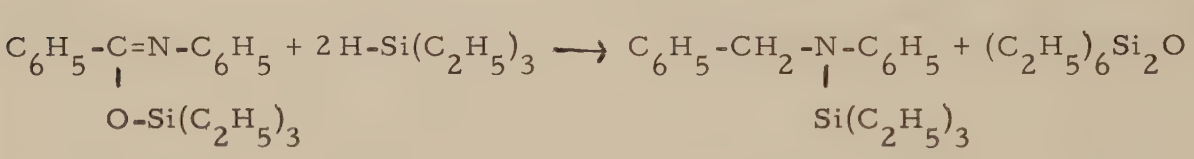


(III)



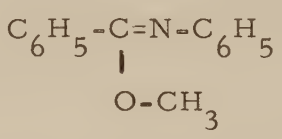
(IV)

Si nous admettons que le composé silicié initial utilisé ici a bien la structure iminoéther (1) envisagée dans le chapitre précédent, les résultats obtenus conduisent à l'équation schématique :

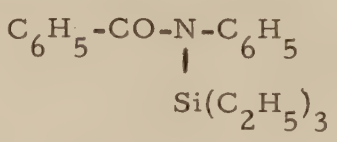


(1) (III) (IV)

Nous retrouvons une réaction analogue à celle du paragraphe précédent (A) relative à l'iminoéther non silicié :



Toutefois, nous remarquerons que l'amine siliciée (III) est celle que l'on obtiendrait également si le composé initial avait, non pas la structure iminoéther silicié (1), mais la structure amide (II) :



(II)

Nous nous sommes donc demandés si la structure iminoéther silicié (1), qui semble exiter de façon prépondérante (et peut-être exclusive) dans le produit de départ, n'était pas susceptible de s'isomériser en forme amide silicié (11) sous l'influence du chlorure de zinc.

Les essais effectués dans ce sens paraissent vains. En présence de chlorure de zinc pris dans les proportions habituelles, un chauffage prolongé, à 140-150°, n'amène aucune isomérisation ; par distillation, on retrouve un composé présentant les mêmes constantes et spectres que le produit de départ.

C) Autres exemple

Nous avons vu que par réaction du triéthylsilane sur N-phénylméthanecarbonamide, CH_3-CO-NH-C_6H_5, on obtenait un dérivé silicié (1) pouvant avoir la structure iminoéther $CH_3-C\left(OSi(C_2H_5)_3\right) = N-C_6H_5$.

Par action sur ce composé de triéthylsilane, en présence de chlorure de zinc, on obtient encore l'amine N-siliciée et le siloxane correspondants.

Nous avons chauffé 60 heures à 140-150°, 0,06 mole du dérivé silicié (1) avec 0,15 mole de triéthylsilane en présence de 0,004 mole de chlorure de zinc anhydre.

Par distillation on isole :

. Sous pression atmosphérique

1	108-110°	m = 5 g	n_D^{20} = 1,4122

. Sous pression réduite (p = 20 mm Hg)

2	115-120°	m = 12,5 g	n_D^{20} = 1,4440
3	120-140°	m = 5 g	n_D^{20} = 1,4825
4	141-142°	m = 4,5 g	n_D^{20} = 1,5092
5	résidus	m = 4 g	

La fraction (2) redistillée sous 22 mm Hg donne :

a	115,5°-116°	m = 9,5 g	n_D^{20} = 1,4350
b	résidus	m = 3 g	

Une nouvelle distillation de (4) sous 20 mm Hg n'amène aucun fractionnement.

Le composé (1) : Eb = 108-109°, m = 5 g, est du triéthylsilane qui n'a pas réagi.

a) Hexaéthyldisilylmonoxane $(C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_2H_5)_3$

La fraction (a) : Eb_{22} = 115,5-116°, m = 9,5 g, est de l'hexaéthyldisilylmonoxane.

Caractéristiques

Eb_{22} = 115,5°-116°

n_D^{20} = 1,4350

d_4^{20} = 0,847

R.M. Trouvé 75,77

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ 76,70

Analyse

Si % Trouvé 23,10

Calculé pour $C_{12}H_{30}Si_2O$ 22,76

b) N-éthyl N-triéthylsilylaminobenzène $CH_3\text{-}CH_2\text{-}N(Si(C_2H_5)_3)\text{-}C_6H_5$

La fraction (4) donne un précipité cristallin par traitement avec une solution éthérée anhydre de gaz chlorhydrique. Ces cristaux fondent à 173-174°.

REYNOLDS (42) indique pour le point de fusion du chlorhydrate de N-éthylaminobenzène, $CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5$, HCl, F = 172-175°.

Les résultats des analyses et les constantes sont en bon accord avec les valeurs attendues pour N-éthyl N-triéthylsilylaminobenzène :

Caractéristiques

Eb_{22} = 141-142°

n_D^{20} = 1,509

d_4^{20} = 0,925

R.M. Trouvé 75,86

Calculé pour $C_{14}H_{25}NSi$. 76,21

Analyse		Si %	N %
	Trouvé	11,76	5,21
	Calculé pour $C_{14}H_{25}NSi$.	11,86	5,95

D) Résumé et discussion

Par action du triéthylsilane sur des iminoéthers, nous venons de voir qu'il intervient une réaction que l'on peut schématiser par l'équation :

$$R\text{-}C(O\text{-}\Sigma)=N\text{-}C_6H_5 + 2\ H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{-}CH_2\text{-}N(Si(C_2H_5)_3)\text{-}C_6H_5 + (C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}\Sigma$$

(I) (II) (III) (IV)

Dans les expériences effectuées, on a $\Sigma = CH_3$ ou $Si(C_2H_5)_3$, R pouvant être un groupe phényle (C_6H_5).

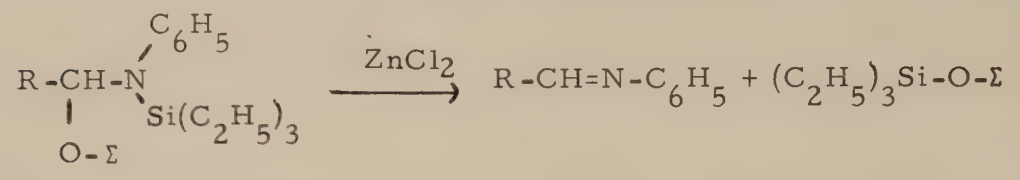
1- Pour expliquer cette réaction, il nous semble que l'évolution la plus vraisemblable fasse intervenir d'abord une addition d'hydrogènosilane sur la double liaison C=N de l'iminoéther :

$$R\text{-}C(O\text{-}\Sigma)=N\text{-}C_6H_5 + H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{-}CH(O\text{-}\Sigma)\text{-}N(C_6H_5)(Si(C_2H_5)_3)$$

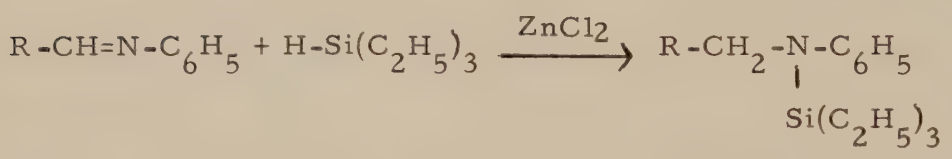
(1) (V)

Le composé (V) pourrait ensuite conduire à (III) et (IV) par les deux voies suivantes :

a) - Soit :



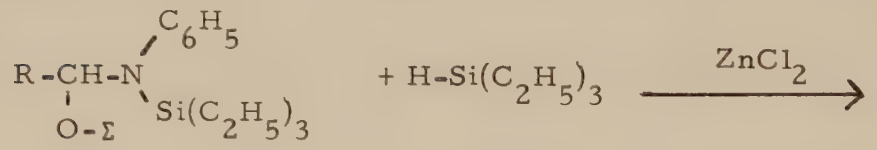
(V) (VI) (IV)



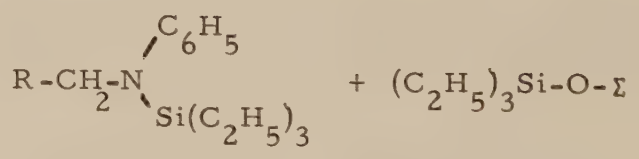
(VI) (II) (III)

(Nous verrons, en effet, que les hydrogénosilanes peuvent s'additionner aux imines (VI).

b) - Soit :



(V) (II)



(IV)

2- Il nous semble moins vraisemblable que la réaction entre le triéthylsilane et l'iminoéther fasse intervenir d'abord une substitution conduisant à l'imine (VI) (cette dernière donnant ensuite l'amine N-siliciée (III) comme précédemment).

$$R\text{-}\underset{\underset{O\text{-}\Sigma}{|}}{C}\text{=}N\text{-}C_6H_5 + H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{-}CH\text{=}N\text{-}C_6H_5 + (C_2H_5)_3Si\text{-}O\text{-}\Sigma$$

(I) (II) (VI) (IV)

$$R\text{-}CH\text{=}N\text{-}C_6H_5 + H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{-}CH_2\text{-}N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown Si(C_2H_5)_3\end{matrix}$$

(VI) (II) (III)

De toute façon, l'une ou l'autre de ces hypothèses nécessite, au moins à un stade, l'addition d'hydrogénosilane à un système $\diagup C\text{=}N\text{-}$.

Nous avons vérifié qu'effectivement, dans le cas des imines une telle addition peut intervenir.

II - ADDITION DU TRIETHYLSILANE A LA FONCTION IMINE

Nous avons employé l'imine : $C_6H_5\text{-}CH\text{=}N\text{-}C_6H_5$ (benzalaniline). Pour préparer cette imine, nous avons utilisé la méthode indiquée par BIGELOW et EATOUGH (43), qui consiste à faire réagir l'aniline sur l'aldéhyde benzoïque. La benzalaniline se présente sous la forme d'un solide, jaune clair, F = 52° (Rdt : 82 %).

Le triéthylsilane s'additionne, mais très lentement, à cette imine, quand on opère en présence de chlorure de zinc, au reflux du triéthylsilane sous la pression ordinaire. On obtient cependant, avec des rendements élevés, le dérivé d'addition après plusieurs jours de reflux. (La réaction est évidemment plus rapide à 160° en autoclave).

Ainsi, à partir de 0,3 mole de triéthylsilane, 0,2 mole d'imine et 0,014 mole de chlorure de zinc, nous avons isolé finalement par distillation :

. Sous pression atmosphérique

1 108° m = 10 g $n_D^{20} = 1,4130$

. Sous pression réduite (p = 1,5 mm Hg)

2	jusqu'à 154°	m = 6 g	n_D^{20} = 1,507
3	154°	m = 49 g	n_D^{20} = 1,5625
4	résidus	m = 3 g	

La fraction (3) redistillée sous 1,5 mm Hg donne :

a	jusqu'à 154°	m = 1 g	n_D^{20} = 1,5625
b	154°	m = 47 g	n_D^{20} = 1,5629
c	résidus	m = 0,5 g	

La fraction (1) est constituée par du triéthylsilane qui n'a pas réagi, la réaction entre l'hydrogénosilane et l'imine se faisant mole à mole.
La seule fraction importante (b) : $Eb_{1,5}$ = 154°, m = 47 g, est le N-benzyl N-triéthylsilylaminobenzène (Rdt : 82,5 %).

Caractéristiques de $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}N(Si(C_2H_5)_3)\text{-}C_6H_5$

$Eb_{1,5}$ = 154°
n_D^{20} = 1,5629
d_4^{20} = 1,005

R.M. Trouvé..... 95,96
Calculé pour $C_{19}H_{27}NSi$ .. 95,97

Analyse
Si % Trouvé..... 9,63
Calculé pour $C_{19}H_{27}NSi$ .. 9,42

Les spectres infra-rouge de ce dérivé et du N-benzyl N-triéthylsilylaminobenzène, obtenu par l'action du triéthylsilane respectivement sur l'iminoéther silicié $C_6H_5\text{-}C(OSi(C_2H_5)_3) = N\text{-}C_6H_5$ et sur l'iminoéther $C_6H_5\text{-}C(OCH_3) = N\text{-}C_6H_5$ sont identiques.

De même, par action d'une solution éthérée anhydre de gaz chlorhydrique sur l'amine siliciée précédente, on obtient le chlorhydrate de N-benzylaminobenzène :

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5,\ HCl \qquad F = 215°$$

Analyse de ce chlorhydrate	C %	H %	N %
Trouvé	70,78	6,55	6,32
Calculé pour $C_{13}H_{14}ClN$ ...	71,07	6,38	6,38

En résumé le triéthylsilane s'additionne à l'imine considérée suivant l'équation :

$$C_6H_5\text{-}CH{=}N\text{-}C_6H_5 + H\text{-}Si(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Si(C_2H_5)_3}{\underset{|}{N}}\text{-}C_6H_5$$

o

o o

o

RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence et étudié de nouvelles réactions des hydrogénosilanes.

Nous avons tout d'abord montré que les trialcoylhydrogénosilanes transforment les nitriles, renfermant un groupe CH_2 en α du -CN, en amines et ène-amines N-siliciées.

Par contre, les nitriles, qui ne possèdent pas de liaison C-H en α du -CN, conduisent à des imines N-siliciées, de stabilité thermique assez remarquable, qui par hydrolyse permettent d'obtenir l'aldéhyde correspondant ; ces réactions peuvent être employées de façon avantageuse, dans certains cas, pour préparer des aldéhydes.

Nous avons observé, d'autre part, dans le cas particulier du cyanocyclohexane, nitrile renfermant un seul atome d'hydrogène en α du -CN, la formation aussi d'une imine siliciée.

Nous avons ensuite montré que les trialcoylhydrogénosilanes réagissent avec les amides primaires disubstitués en conduisant à l'amine tertiaire correspondante ; ceci constitue un nouveau mode de réduction de ces amides.

Par ailleurs, les amides primaires non substitués sont transformés en nitriles, le rendement élevé de la réaction étant concurrent de ceux des procédés classiques, parfois même supérieur.

Nous avons également étudié l'action du triéthylsilane sur divers amides primaires monosubstitués. Dans un cas particulièrement favorable à une étude d'absorption ultra-violette, il apparaît que la structure du dérivé silicié est très vraisemblablement celle d'un iminoéther silicié que nous avons d'ailleurs synthétisé par une méthode qui devrait, sauf isomérisation, conduire normalement au dérivé silicié de l'iminoéther.

Nous avons, enfin, établi que le triéthylsilane réagit avec les iminoéthers. Il y a formation d'une amine N-siliciée et d'un alcoxy-

silane ou d'un siloxane suivant qu'il s'agit d'un iminoéther O-alcoxylé ou O-silicié. Nous avons montré également que le triéthylsilane s'additionne à la fonction imine en conduisant à une amine N-siliciée.

Toute les réactions des trialcoylhydrogénosilanes, que nous avons réalisées dans cette étude, ont été catalysées par le chlorure de zinc. Selon toute vraisemblance, il s'agit de réactions polaires qui permettent d'étendre de façon appréciable le domaine d'application des hydrogénosilanes en chimie organique.

o

o o

o

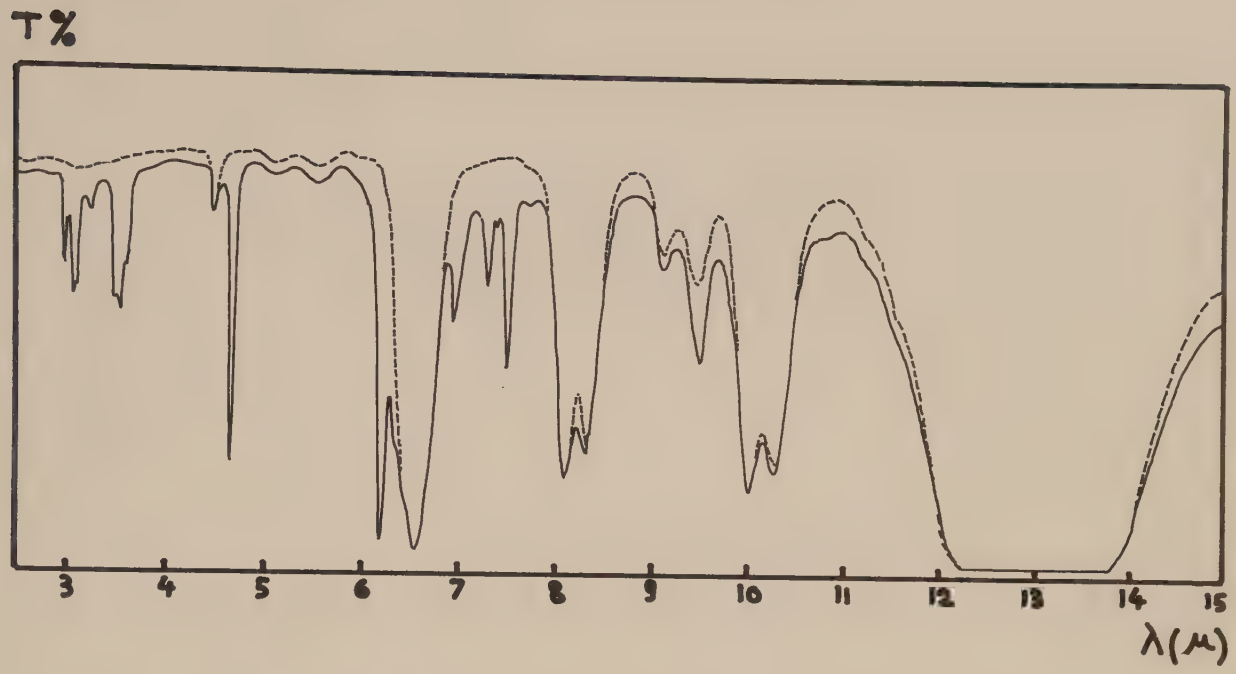
SPECTRES INFRAROUGES

Figure 1

Cyano.2 amino.3 pentène.2
(obtenu par action du méthanol sur l'éneaminesilicié)

Cyano.2 amino.3 pentène.2
(obtenu par action du sodium sur le cyanoéthane)

Ces deux spectres ont été effectués sur une solution de cyano.2 amino.3 pentène.2 dans le tétrachlorure de carbone (c = 0,05 mole/litre).


T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

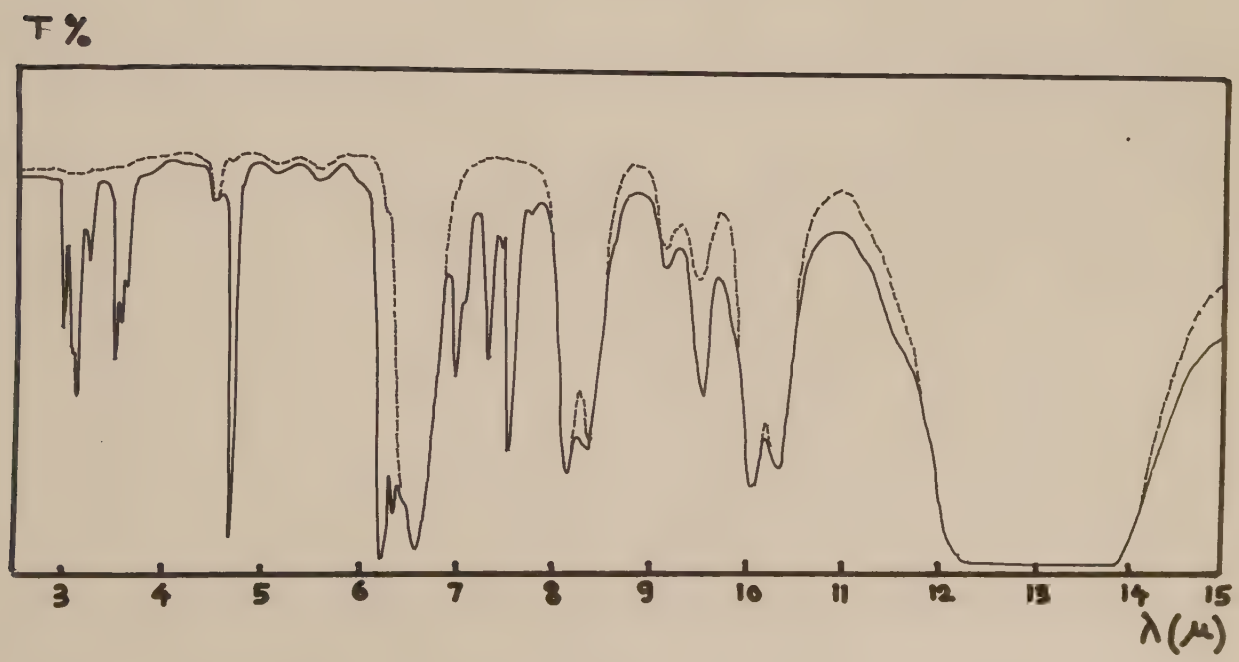
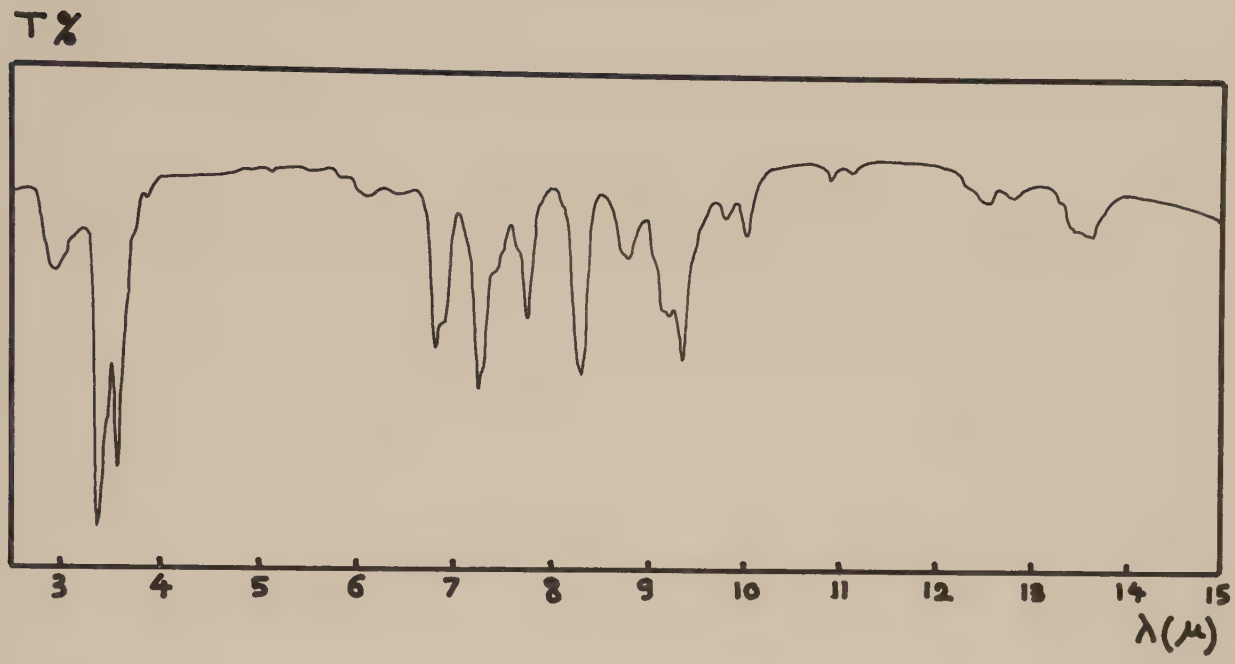

T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

Figure 2

Triéthylamine
(obtenu par réaction du triéthylsilane sur le
N-diéthylméthanecarbonamide)

Triéthylamine
(composé de référence)


T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

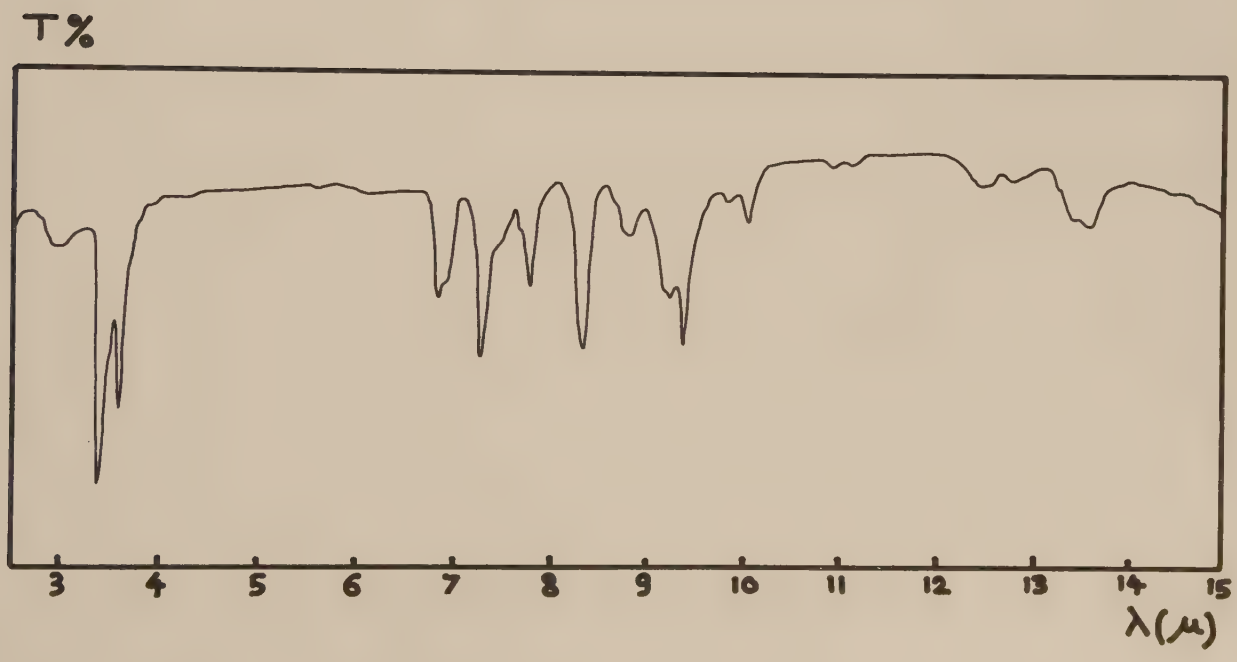

T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

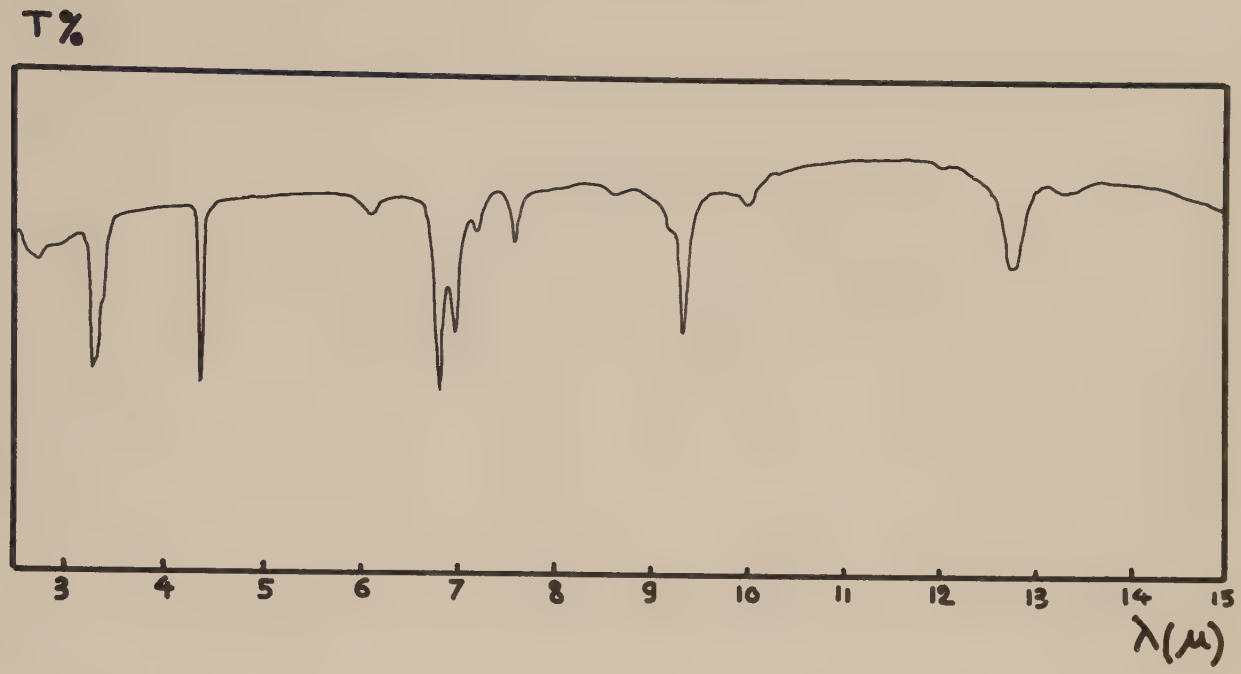
Figure 3

Cyanoéthane

(obtenu par réaction du triéthylsilane sur l'éthanecarbonamide)

Cyanoéthane

(composé de référence)


T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

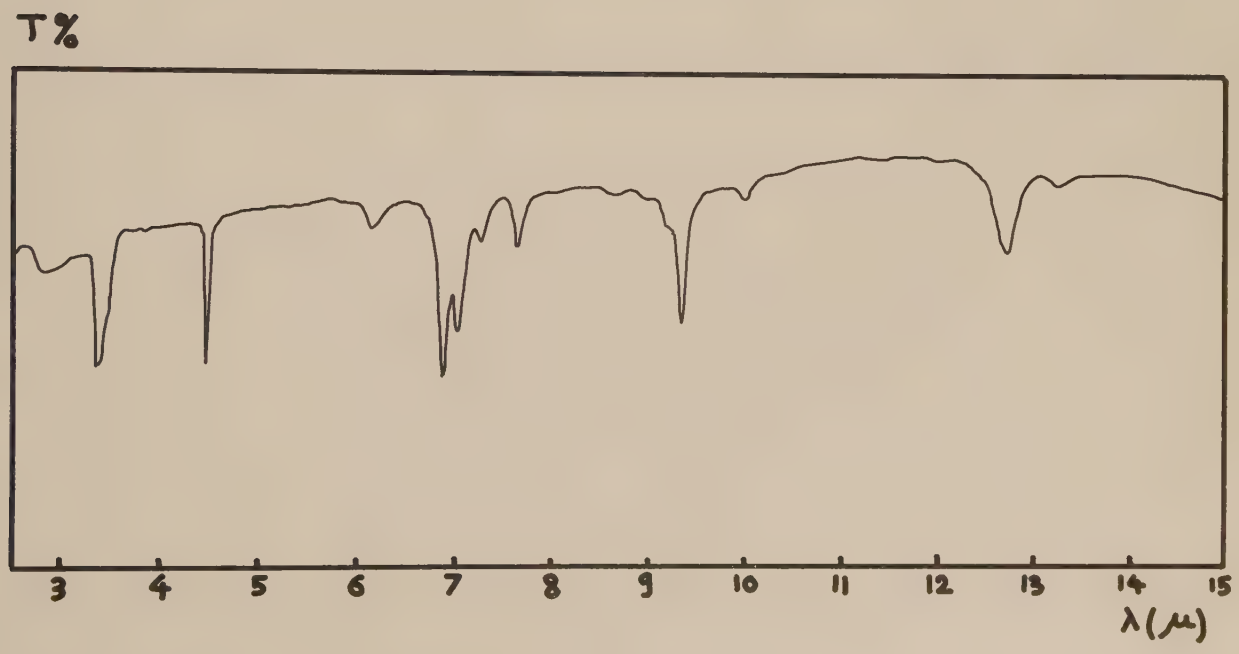
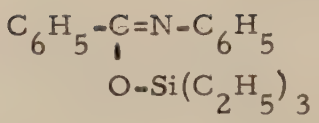
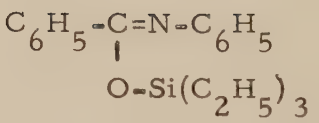

T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

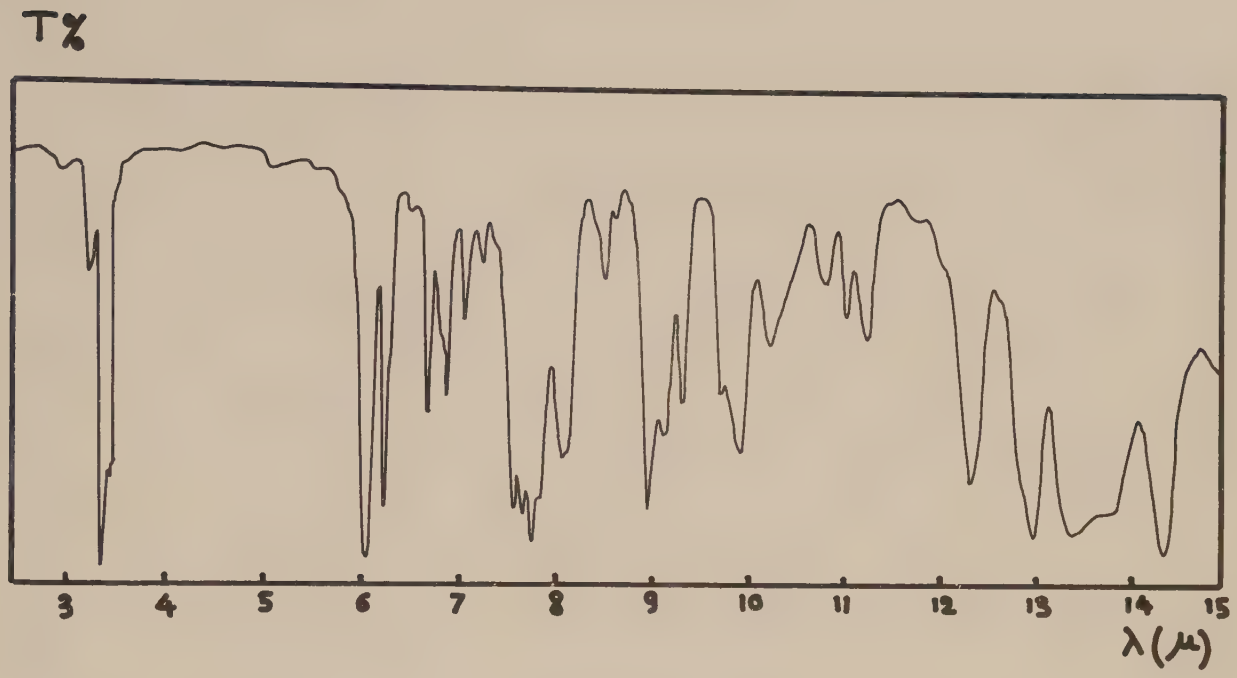
Figure 5

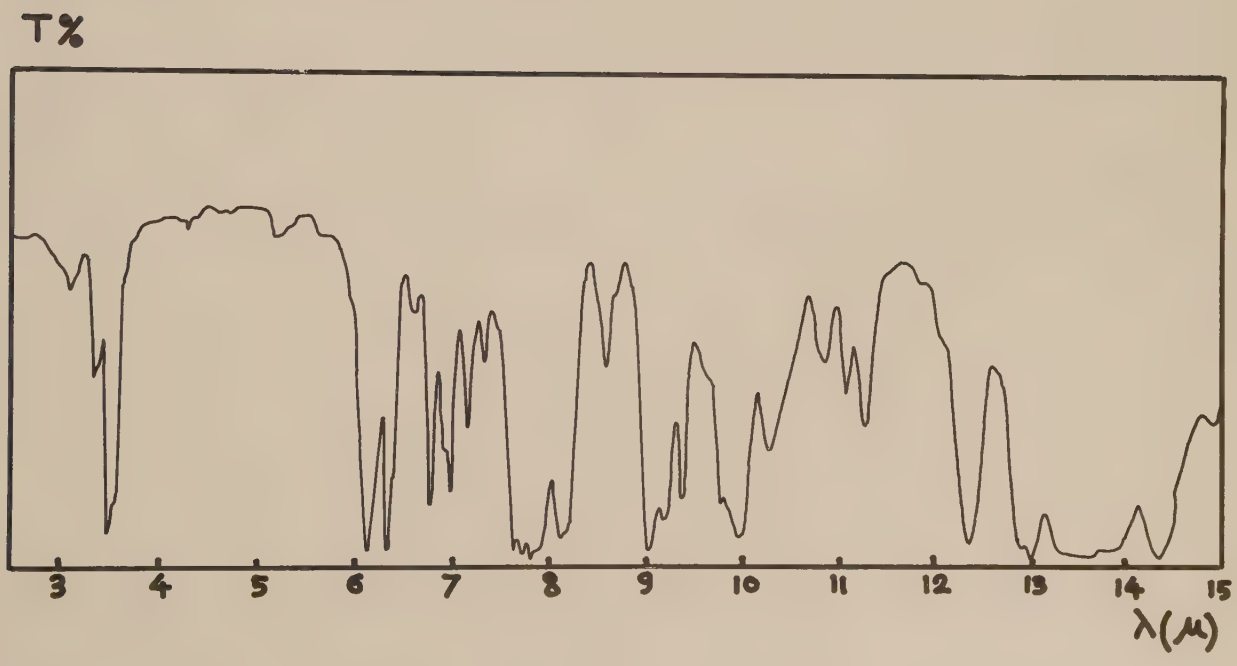


(obtenu par réaction du triéthylsilane sur le
N-phénylbenzènecarbonamide)



(obtenu par réaction du pentachlorure de phosphore
et du triéthylsilanolate de sodium sur le
N-phénylbenzènecarbonamide


T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)


T%
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

SPECTRES ULTRAVIOLETS

Figure 4

1 $C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-Si(C_2H_5)_3$ (C=1/20000)

2 $C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-CH_3$ (C=1/20000)

3 $C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-CH_3$ (C=1/30000)

4 $C_6H_5-C(=O)-N(-C_6H_5)-CH_3$ (C=1/30000)

5 $C_6H_5-C(=N-C_6H_5)-O-Si(C_2H_5)_3$ (C=1/10000)

(obtenu par réaction du pentachlorure de phosphore et du triéthylsilanolate de sodium sur le N-phénylbenzènecarbonamide).

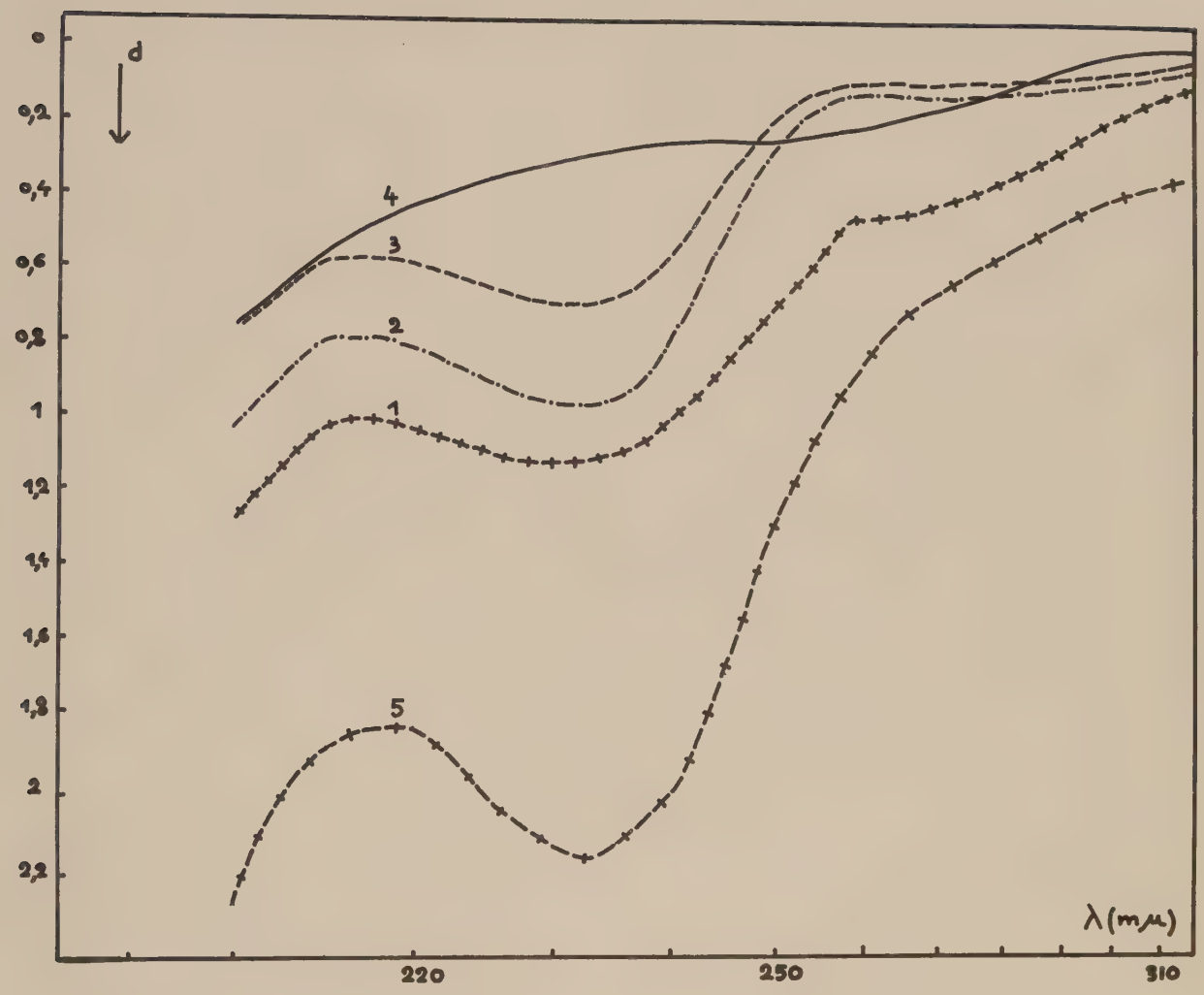
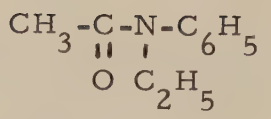
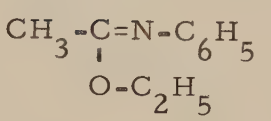
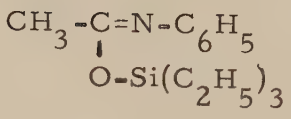
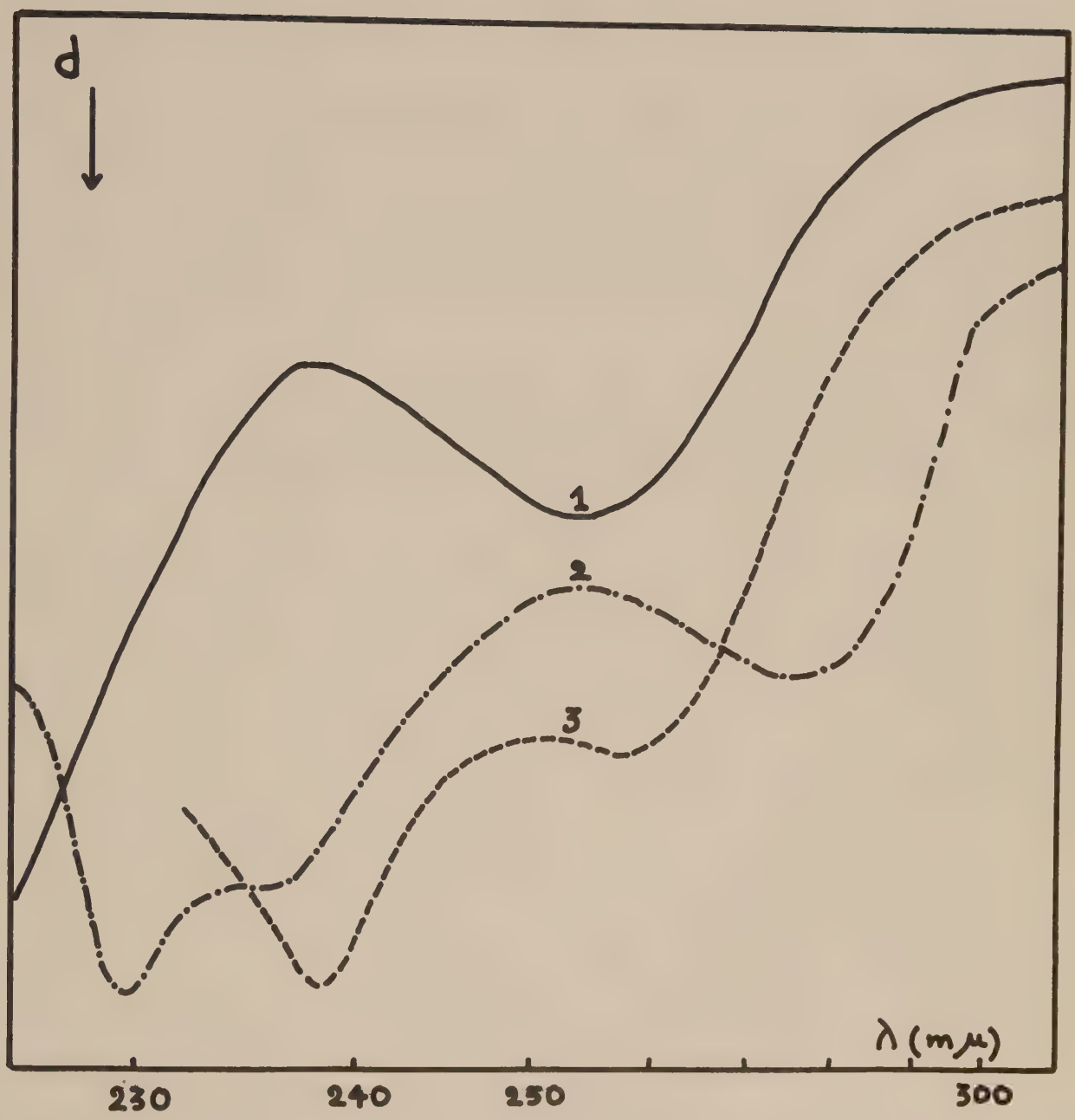

d
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2
2,2
1
2
3
4
5
220
250
310
λ(mμ)

Figure 6

1 

2 

3 


d
1
2
3
λ (mμ)
230
240
250
300

BIBLIOGRAPHIE

(1) - L.H. SOMMER, E.W. PIETRUSZA et E.C. WHITMORE, J. amer. chem. Soc., 69, 188 (1947).

(2) - R. CALAS et N. DUFFAUT, C.R. Acad. Sci., 245, 906 (1957).

(3) - H. GILMAN et D. WITTENSBERG, J. org. Chem., 23, 501 (1958).

(4) - E. FRAINNET et C. FRITSCH, Bull. Soc. Chim., 546 (1960).
C. FRITSCH (Thèse Doctorat Physicochimie structurale - Bordeaux 1960).

(5) - E. FRAINNET et A. BAZOUIN, Bull. Soc. Chim., 1480 (1960).

(6) - E. FRAINNET et C. ESCLAMADON, C.R. Acad. Sci., 254, 1814(1962).
C. ESCLAMADON (Thèse Doctorat Physicochimie structurale, Bordeaux 1961).

(7) - R. CALAS, E. FRAINNET et J. BONASTRE, C.R. Acad. Sci., 251, 2987 (1960).

(8) - S. NOZAKURA et S. KONOTSUNE, Chem. Abstr., 51, 3599^{a} (1957).

(9) - J.C. SAAM et J.L. SPEIER, J. org. Chem., 24, 427 (1959).

(10) - R.A. PIKE, J.E. Mc MAHON, V.B. JEX, W.T. BLACK et D.L. BAILEY, J. org. Chem., 24, 1939 (1959).

(11) - BYGDEN, "Silicium als Vertreter des Kohlenstoffsorganischen Verbindungen", UPSALA 1916.

(12) - DENBIGH, Trans. Faraday Soc., 36, 936 (1940).

(13) - E.L. WARRICK, J. amer. chem. Soc., 68, 2455 (1946).

(14) - T. CURTIUS et F. GOEBEL, J. Prakt. Chem., 37, (2) 163.

(15) - H. ADKINS et G.H. WHITMORE, J. amer. chem. Soc., 64, 150(1942).

(16) - BAERTS, Bull. Soc. Chim. Belg., 31, 187
Chem. Zbl., 87 (1923) I.

(17) - J. JASPER, J. CONN et Al. TAURINS, Canad. J. Chem., 31, 1211 (1953) Chem. Abstr., 49, 943^{h}.

(18) - K. KAKUTANI et N. YAMAGUCHI, Chem. Abstr., 23, 3217 (1929).

(19) - J. BOISSIERAS - Thèse Doctorat Physicochimie structurale - Bordeaux 1959, p. 18.

(20) - H. WEIL et H. OSTERMEIER, Ber., 54, 3217 (1921).

(21) - M. WILLIAMS, J. chem. Soc., 89, 276.

(22) - V.M. RODIONOV, Chem. Abstr., 48, 659g.

(23) - TISSIER, Bull. Soc. Chim., 5, (3) 835 (1891).

(24) - O. WALLACH et E. ISAAC, Ann. Chem., 347, 333.

(25) - Travaux non publiés.

(26) - GLADSTONE, J. chem. Soc., 45, 246.

(27) - J.W. BRUHL, Ann. Chem., 200, 186.

(28) - WAGNER, Z. Kristallogr., 43, 176.

(29) - J. RAKSHIT, J. amer. chem. Soc., 35, 1792 (1913).

(30) - F.D. HAGER et C.S. MARVEL, J. amer. chem. Soc., 48, 2697.

(31) - A. LADENBURG et O. STRUVE, Ber., 10, 47.

(32) - B. FLURSCHEIM et E.L. HOLMES, J. chem. Soc., 1568 (1926).

(33) - J. MEISENHEIMER, K. GREESKE et A. WILLMERSDORF, Ber., 55, 520.

(34) - C. COURTOT et A. DONDELINGER, Bull. Soc. Chim., 37, (4) 116 (1925).

(35) - F. KRAFFT et F. TRITSCHLER, Ber., 33, 3580.

(36) - G.D. LANDER, J. chem. Soc., London, 691 (1901).

(37) - G.D. LANDER, J. chem. Soc., London, 81, 591 (1902).

(38) - PICTET et CREPIEUX, Ber., 21, 1108.

(39) - H. REINHARD et W. STAEDEL, Ber., 16, 30.

(40) - G.D. LANDER, J. chem. Soc. London, 77, 737 (1900)

(41) - NOLAN et CLAPHAM, J. Soc. Chem. Ind., 44, 220 T (1925).

(42) - E. REYNOLDS, J. chem. Soc., London, 61, 455.

(43) - L.A. BIGELOW et H. EATOUGH, Synthèses Organiques, 1, 135.

- TABLE DES MATIERES -

pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES GENERALES

I - Hydrogénosilanes 6

II - Technique de dosage du silicium 7

III - Réfraction moléculaire 7

IV - Spectrographie infra-rouge et ultra-violette 8

DEUXIEME PARTIE

ACTION DE TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR LES NITRILES

CHAPITRE I - Réaction du triéthylsilane sur des nitriles aliphatiques conduisant à des amines et à des ène-amines N-siliciées.

I - Action du triéthylsilane sur le cyanoéthane 10

1°) Structure du dérivé (I) 11

2°) Structure du dérivé (II) 13

3°) Résumé 19

II - Action du triéthylsilane sur le cyano. 1 propane 19

1°) Silylamine 21

2°) Ene-amine siliciée 22

III - Conclusion 23

pages

CHAPITRE II - Réaction de trialcoylhydrogénosilanes sur des nitriles conduisant à des imines siliciées.

I - Cyanobenzène 25

A - Action du triéthylsilane 25

1°) Essais sous pression atmosphérique 25

2°) Réaction sous pression 25

B - Action du tripropylsilane 27

C - Conclusion 29

II - Cyano.1 naphtalène 29

III - Cyano.2 naphtalène 31

IV - Méthyl.2 cyano.2 propane 33

V - Cyanocyclohexane 35

A - Action du triéthylsilane 35

B - Action du tripropylsilane 36

C - Résumé et conclusion 37

VI - Discussion 39

TROISIEME PARTIE

ACTION DE TRIALCOYLHYDROGENOSILANES SUR LES AMIDES PRIMAIRES

CHAPITRE I - Action de trialcoylhydrogenosilanes sur des amides primaires N-disubstitués - Passage de la fonction amide à la fonction amine tertiaire.

I - N-diéthylméthanecarbonamide 43

1°) Structure du dérivé (I) 44

2°) Structure du dérivé (II) 45

3°) Conclusion 46

pages

II - N-diéthyléthanecarbonamide 46

III - N-diéthylpropanecarbonamide 48

IV - N-diéthylbenzènecarbonamide 50

V - N-méthyl N-phénylbenzènecarbonamide 53

VI - Discussion 55

CHAPITRE II - Action de trialcoylhydrogénosilanes sur des amides primaires non substitués - Passage de la fonction amide à la fonction nitrile.

I - Ethanecarbonamide 57

1°) Structure du dérivé (I) 58

2°) Structure du dérivé (II) 59

II - Propanecarbonamide 60

III - Diméthyl. 1.1 éthanecarbonamide 62

IV - Décène.9 (10) carbonamide 64

V - Benzènecarbonamide 66

VI - Cyclohexanecarbonamide 68

VII- Résumé et discussion 70

CHAPITRE III - Action du triéthylsilane sur des amides primaires N-monosubstitués - Passage de la fonction amide à la fonction iminoéther.

I - N-phénylbenzènecarbonamide 75

A - Données expérimentales 76

B - Structure du dérivé obtenu 76

1°) Ethanolyse 76

2°) Caractéristiques du dérivé silicié 78

3°) Recherche de la structure par spectrographie ultra-violette 79

4°) Synthèse de l'iminoéther silicié 83

pages

II - N-phénylméthanecarbonamide 84

A - Données expérimentales 85

B - Structure du dérivé obtenu 85

1°) Ethanolyse 85

2°) Caractéristiques 86

3°) Recherche de la structure par spectrographie ultra-violette 87

III - N- propylméthanecarbonamide 89

IV - Résumé 91

CHAPITRE IV - Action du triéthylsilane sur les fonctions iminoéther et imine

I - Iminoéther 93

A - Action du triéthylsilane sur l'iminoéther 93

1°) Données expérimentales 94

2°) Structure du dérivé (I) 94

3°) Structure du dérivé (II) 95

4°) Résumé et discussion 96

B - Action du triéthylsilane sur l'iminoéther silicié 97

1°) Données expérimentales 97

2°) Structure du dérivé (I) 98

3°) Structure du dérivé (II) 99

4°) Résumé et discussion 100

C - Autre exemple 101

D - Résumé et discussion 103

II - Imine 105

RESUME et CONCLUSION 109

SPECTRES INFRAROUGES ET ULTRAVIOLETS 111

BIBLIOGRAPHIE 125

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

- LE CHROMOPHORE CO EN SPECTROMETRIE ULTRA-VIOLETTE -

Vu et approuvé
BORDEAUX, le 17 mars 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX
Bordeaux, le 22 mars 1965

J. BABIN

L. M. D.

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Juin 1965